ZUR ZWEIDIMENSIONALEN ELEKTRONENGASMETHODE: BERECHNUNG DER POTENTIALE AUS AB–INITIO–SCF–ERGEBNISSEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard–Karls–Universität zu Tübingen

vorgelegt von
DIETRICH HOFFMANN
aus Darmstadt

1978

78 196

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523702_0083

ZUR ZWEIDIMENSIONALEN ELEKTRONENGASMETHODE: BERECHNUNG DER POTENTIALE AUS AB–INITIO–SCF–ERGEBNISSEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard–Karls–Universität zu Tübingen

vorgelegt von
DIETRICH HOFFMANN
aus Darmstadt

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juni 1978

Dekan: Prof.Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof.Dr. F.F. Seelig

2. Berichterstatter: Prof.Dr. G. Häfelinger

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Die zweidimensionale Elektronengasmethode: Formulierung und Berechnung des Potentials, ausgehend von der Hartree-Fock-Gleichung	5
2.1. Der grundlegende Ansatz der zweidimensionalen Elektronengasmethode	5
2.2. Die traditionelle Formulierung des Potentials, ausgehend von den Hartree-Gleichungen	8
2.3. Neuformulierung des Potentials mit Slater's gemitteltem Hartree-Fock-Potential	12
2.4. Berechnung drei- und zweidimensionaler lokaler Potentiale aus ab-initio-SCF-Orbitalen: Zwei Wege	17
2.5. Diskussion	24
3. Ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitale: Implikationen spezieller GO-Basissätze, formuliert mit den Begriffen der zweidimensionalen Elektronengasmethode	31
3.1. Der LCGO-MO-Ansatz	31
3.2. Ein Satz über ab-initio-SCF-π-Orbitale mit "primitiver" GO-Basis	34
3.3. Knotenflächeneigenschaften der π-Orbitale	36
3.4. "Diffuseness" und "Komprimiertheit" von SCF-π-Orbitalen mit spezieller GO-Basis	37
3.5. Implikationen für das drei- und zweidimensionale Potential	41
3.6. Diskussion	44

Seite

4. Entwicklung der Formeln. Rechenprogramme 50

4.1. Formeln allein aus LCGO-π-Orbitalen 50

4.2. Dreidimensionales Potential aus LCGO-σ- und π-Orbitalen und numerische Integration zum zweidimensionalen Potential 56

4.3. Kurzbeschreibung der Rechenprogramme 62

5. Numerische Ergebnisse I:Zweidimensionale Potentiale aus *ab-initio*-SCF-LCGO-Orbitalen 65

5.1. C-Atom 65

5.2. Äthylen 72

5.3. trans-Butadien 75

5.4. Benzol 85

5.5. Minimalbasis-Potentiale: Naphthalin und Azulen; Pyrrol, Pyridin und Pyrazin 91

5.6. "Diffuseness" und "Komprimiertheit" der ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitale 94

5.7. Diskussion: Zur Transferierbarkeit des zweidimensionalen Potentials 97

6. Numerische Ergebnisse II: Testrechnungen nach der Elektronengasmethode mit zweidimensionalen ab-initio-Potentialen:
C-Atom, Äthylen, Butadien und unendlich langes Polyen 99

7. Zusammenfassung 106

Literaturverzeichnis 110

1. Einleitung

Die Elektronenstruktur vielatomiger Moleküle ist erst seit etwa einem Jahrzehnt - seit Hochleistungs-Digitalrechner zur Verfügung stehen - mit genauen, nicht-empirischen Verfahren der Quantenchemie berechenbar (*ab-initio*-Rechnungen, die aber wegen unvermeidlicher Näherungen immer noch nicht im strengen Sinne exakt sind). Ein Überblick wird in dem Buch von H.F. Schaefer (1972) gegeben.

Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Polyene und Aromaten sind im Grundzustand ebene Moleküle, für deren Berechnung semiempirische Verfahren sich als besonders erfolgreich erwiesen hatten mit der Unterscheidung von "σ-" und "π-Elektronen" und expliziter Berücksichtigung allein derjenigen 1-Elektron-Wellenfunktionen (MO's), welche antisymmetrisch zur Molekülebene sind (π-Orbitale). Im Rahmen dieser π-Elektronenapproximation stehen die ein- und die zweidimensionale Elektronengasmethode nach H. Kuhn (1948, 1955 und 1960), für welche der Produktansatz für die π-Orbitale besonders charakteristisch ist. Eine zusammenfassende Darstellung liegt vor (Kuhn, 1963). Eine ausführliche Formulierung der zweidimensionalen Elektronengasmethode findet sich in (Försterling et al., 1967).

Die große Zahl der *ab-initio*-Ergebnisse in der jüngsten quantenchemischen Literatur schmälert zwar die Bedeutung der empirischen und semiempirischen Verfahren, erlaubt aber ande-

rerseits deren Fundierung durch die Bestimmung des Gültigkeitsbereiches der Approximationen und Modellvorstellungen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Elektronengasmethode in ihrer höchsten Stufe der Verfeinerung (zweidimensionale Elektronengasmethode mit nicht-vereinfachtem Produktansatz) im Lichte von *ab-initio*-SCF-LCGO-MO-Rechnungen, d.h. von (approximativen) Hartree-Fock-SCF-Rechnungen, welche Gaußfunktionen als Basis verwenden (LCGO). Diese erfüllen die σ-π-Separationsbedingungen in trivialer Weise und erfassen daher (wie auch die meisten weiterführenden CI-Rechnungen) nicht die vertikale π-Elektronenkorrelation, welche die Elektronengasmethode modellmäßig berücksichtigt. Eine strenge Grundlegung der Elektronengasmethode hätte daher von der N-Elektronen-Schrödingergleichung auszugehen oder von solch genauen ab-initio-Rechnungen, wie sie heute wohl nur für Äthylen vorliegen. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Überprüfung der grundlegenden Annahmen (Postulate) der Elektronengasmethode durch ab-initio-Berechnung der Grundgrößen, insbesondere des Potentials, ausgehend von ab-initio-SCF-LCGO-Ergebnissen. Diese Beschränkung hat den Vorteil, die Auswertung einer großen Zahl von ab-initio-Ergebnissen zu erlauben. Sie eröffnet damit zugleich die Möglichkeit, die ab-initio-SCF-LCGO-MO's mit den Begriffsbildungen der Elektronengasmethode zu charakterisieren.

Neue Bedeutung hat die (eindimensionale) Elektronengasmethode in jüngerer Zeit im Zusammenhang mit H. Kuhn's experimenteller Technik zur Herstellung monomolekularer Schichten

erlangt für die Berechnung der Lichtabsorption von Farbstoffaggregaten (Czikkely et al., 1969). Diese Renaissance der Elektronengasmethode bei molekularen Systemen, für welche Standard-ab-initio-SCF-Rechnungen nicht ausreichend sind, hat eine Parallele in der Berechnung intermolekularer Potentiale zwischen closed-shell Molekülen mit der electron-gas approximation, welche an die Thomas-Fermi-Methode anknüpft und zusätzlich die Elektronenkorrelation berücksichtigt. Diese letztgenannten Rechnungen haben eine theoretische Studie der grundlegenden Annahmen der electron-gas approximation angeregt, ausgehend von Hartree-Fock-Atomorbitalen (Kim et al., 1974), einer Arbeit, welche der vorliegenden in der Aufgabenstellung verwandt ist.

Im folgenden 2. Kapitel werden nach einer zusammenfassenden Darstellung der grundlegenden Annahmen der Elektronengasmethode eine Neuformulierung des Potentials im Rahmen der Hartree-Fock-Gleichungen entwickelt und zwei Wege zur Berechnung dieses Potentials aus ab-initio-SCF-Ergebnissen aufgezeigt. Im 3. Kapitel sind Implikationen spezieller LCGO-Basissätze mit den Begriffsbildungen der Elektronengasmethode analytisch formuliert, insbesondere im Hinblick auf eine Charakterisierung der ab-initio-π-Orbitale. Im 4. Kapitel sind die expliziten Formeln für LCGO-Orbitale zusammengestellt, ein numerisches Integrationsverfahren entwickelt und die Struktur der Rechenprogramme skizziert. Im 5. Kapitel sind die numerischen Ergebnisse dargestellt und im Hinblick auf die Postulate der Elektronengasmethode sowie die Transferierbarkeit des Poten-

tials ausgewertet. Ferner werden in Kapitel 6 Ergebnisse einiger Test-Rechnungen nach der Elektronengasmethode mit zweidimensionalen ab-initio-SCF-Potentialen gegeben.

2. Die zweidimensionale Elektronengasmethode: Formulierung und Berechnung des Potentials, ausgehend von der Hartree-Fock-Gleichung

2.1. Der grundlegende Ansatz der zweidimensionalen Elektronengasmethode

Ausgangspunkt der zweidimensionalen Elektronengasmethode ist die 1-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (in atomaren Einheiten)

$$\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \ , \qquad (2.1)$$

$$\mathcal{H} \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(x,y,z) \ ,$$

mit demselben lokalen Potential $V(x,y,z)$ für alle π-Orbitale ψ_i eines betrachteten ebenen Moleküls (die Molekülebene sei die x,y-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems). Kennzeichnend für die zweidimensionale Elektronengasmethode ist der Produktansatz für die π-Orbitale

$$\psi_i(x,y,z) = F_i(x,y)\cdot f(x,y,z) \qquad (2.2)$$

mit einer für alle π-Orbitale des Moleküls gleichen (fest vorgegeben gedachten) Funktion f, welche die Symmetrieforderung

$$f(x,y,z) = -f(x,y,-z) \qquad (2.3)$$

und die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^2 \, dz = 1 \qquad (2.4)$$

erfüllt: Die Funktion f erzeugt die allen π-Orbitalen gemeinsame Knotenfläche (die Molekülebene); die Funktion F_i mit der

Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} F_i^2 \, dxdy = 1 \qquad (2.5)$$

beschreibt die übrigen, für das individuelle π-Orbital ψ_i charakteristischen Knotenflächen. (Die Integrationsgrenzen $-\infty$ und $+\infty$ werden im folgenden fortgelassen.)

Die Formulierung des Variationsprinzips für die Schrödinger-Gleichung (2.1) mit den Produktfunktionen (2.2),

$$\varepsilon_i = \iiint (F_i f)\mathcal{H}(F_i f) \, dxdydz$$

$$= \iint F_i \mathcal{E} F_i \, dxdy = \text{Minimum} \qquad (2.6)$$

(unter Nebenbedingungen der Orthogonalität),

führt zur zweidimensionalen Schrödinger-Gleichung der Elektronengasmethode

$$\mathcal{E} F_i = \varepsilon_i F_i \, , \qquad (2.7)$$

$$\mathcal{E} \equiv -\frac{1}{2}\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right\} + U(x,y) \, ,$$

mit dem "zweidimensionalen Potential"

$$U(x,y) = \int f \mathcal{H} f \, dz \, , \qquad (2.8)$$

das sich nach Einsetzen von $\mathcal{H}$ aus (2.1) ausführlich schreiben läßt:

$$U(x,y) = T(x,y) + u(x,y) \, , \qquad (2.9)$$

wobei der "kinetische Beitrag" die Form

$$T(x,y) = -\frac{1}{2} \int f\nabla^2 f \, dz \tag{2.10}$$

hat und der "Potentialbeitrag" durch

$$u(x,y) = \int f^2 V \, dz \tag{2.11}$$

gegeben ist. Ein Beweis findet sich in (Försterling, Huber, and Kuhn, 1967). Für den vereinfachten Produktansatz

$$\psi_i(x,y,z) = F_i(x,y) \cdot f(z) \tag{2.12}$$

mit einer nur von z abhängigen Funktion f ist dieser kinetische Beitrag T nur eine additive Konstante.

Die zweidimensionale Schrödinger-Gleichung (2.7) mit vorgegebenem Potential U wird numerisch gelöst (Seelig, 1965) durch iterative Punkt-für-Punkt-Variation numerischer Testfunktionen $\tilde{F}_i$ in (2.6). Es wird ein Satz orthonormaler Funktionen $\{F_i\}$ mit zugehörigen π-Orbitalenergien $\{\varepsilon_i\}$ erhalten. Dieser Funktionensatz bildet die Ausgangsbasis für alle Rechnungen nach der zweidimensionalen Elektronengasmethode. Hauptaufgabe ist die Bestimmung des zweidimensionalen Potentials U(x,y).

2.2. Die traditionelle Formulierung des Potentials, ausgehend von den Hartree-Gleichungen

Die traditionelle Formulierung des Potentials (Försterling et al., 1967) geht aus von den Hartree-Gleichungen für das betrachtete ebene Molekül mit K Kernen und N Elektronen. Um von den Hartree-Potentialen

$$V_i(\vec{r}_1) = -\sum_{k=1}^{K} \frac{Z_k}{r_{1k}} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j\neq i)}}^{N} \int \frac{\psi_j^2(\vec{r}_2)}{r_{12}}\, d\vec{r}_2 \qquad (2.13)$$

zu einem für alle N_π π-Elektronen gleichen Potential $V(\vec{r}_1)$ und damit zu einer einzigen (approximativen SCF-) Gleichung (2.1) zu gelangen, wird das arithmetische Mittel der Hartree-Potentiale

$$V(\vec{r}_1) = \frac{1}{N_\pi} \sum_{i=1}^{N_\pi} V_i(\vec{r}_1) \qquad (2.14)$$

gebildet. Für den Potentialbeitrag der π-Elektronen (für den sich die Mittelung allein auswirkt) folgt:

$$V^\pi(\vec{r}_1) = \frac{N_\pi - 1}{N_\pi} \sum_{i=1}^{N_\pi} \int \frac{\psi_i^2(\vec{r}_2)}{r_{12}}\, d\vec{r}_2 . \qquad (2.15)$$

(Dieses hier formal aus (2.14) erhaltene Potential (2.15) wurde bisher durch eine mehr physikalisch-anschauliche Betrachtung direkt aus (2.13) hergeleitet; vgl. Försterling et al., 1967.)

Der Produktansatz (2.2) für die π-Orbitale führt zu einer zweidimensionalen approximativen SCF-Gleichung (2.7) mit dem

iterativ zu berechnenden Potentialbeitrag

$$u^{\pi}(x_1,y_1) = \int f^2 V^{\pi}\, dz_1 \qquad (2.16)$$

$$= \frac{N_\pi - 1}{N_\pi} \sum_{i=1}^{N_\pi} \iiiint \frac{F_i^2(x_2,y_2)\cdot f^2(x_2,y_2,z_2)\cdot f^2(x_1,y_1,z_1)}{\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}} dx_2 dy_2 dz_2 dz_1 .$$

Die Berechnung von (2.16) wird vereinfacht durch modellmäßige, die vertikale π-Elektronenkorrelation berücksichtigende Vorwegnahme der Integrationen über z_1 und z_2:

$$u^{\pi}(x_1,y_1) = \frac{N_\pi - 1}{N_\pi} \sum_{i=1}^{N_\pi} \iint \frac{F_i^2(x_2,y_2)}{\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(2d)^2}}\, dx_2 dy_2 \qquad (2.17)$$

mit einem fest vorgegebenem Parameter d, dem mittleren Abstand der π-Elektronen von der Molekülebene (Kuhn, 1955). Die Reduktion der Dimension der Integrale (von 4 auf 2) erlaubt die numerische Berechnung.

Da nur die π-Orbitale - letztlich nur die Funktionen $F_i(x,y)$ - explizit betrachtet werden, sind die weiteren Beiträge zum zweidimensionalen Potential (2.8), nämlich der kinetische Beitrag $T(x,y)$ und der Core-Potentialbeitrag der Kerne und der σ-Elektronen,

$$u^{C}(x,y) = \int f^2 (V - V^{\pi})\, dz$$

mit V aus (2.14) und V^{π} aus (2.15), grundsätzlich durch *Konstruktionsvorschrift* vorzugeben, und zwar entweder

a) explizit (Försterling et al., 1967) oder

b) implizit durch Konstruktionsvorschrift für das vollständige zweidimensionale Potential U(x,y) bzw. ein "Standard-Potential".

Die ältere Konstruktionsvorschrift, welche allen serienmäßig durchgeführten Rechnungen nach der zweidimensionalen Elektronengasmethode zugrundeliegt, gibt U(x,y) vor, und zwar als Superposition zweidimensionaler C- (und N-) Atompotentiale mit einer Reichweite von einer Bindungslänge (Kuhn et al., 1960), wobei der kinetische Beitrag T(x,y) unberücksichtigt bleibt - eine zusätzliche Approximation, welche implizit den vereinfachten Produktansatz (2.12) voraussetzt.

Eine verfeinerte Konstruktionsvorschrift für Kohlenwasserstoffe stützt sich auf direkt ermittelte Eigenfunktionen ψ_i der Schrödingergleichung (2.1) mit zylindersymmetrischem Potential (Seelig und Kuhn, 1963), wobei der Beitrag der σ-Elektronen als Superposition von kugelsymmetrischen Hartree-C-Atom-Potentialen vorgegeben ist (Äthylen, unendlich langes Polyen). Der Produktansatz (2.2) ist in sehr guter Näherung erfüllt, und ein zweidimensionales "Standard-Potential" für Polyene ist konstruierbar aus C-Atom- und C-C-Bindungsanteilen (Seelig, 1963).

Der Potentialbeitrag der π-Elektronen, u^{π}, kann nach (2.17) iterativ korrigiert werden, ausgehend von der ursprünglich postulierten zweidimensionalen Standard-π-Elektronendichte

($\sum_i F_i^2$). Diese Potentialkorrektur erwies sich für alternierende Kohlenwasserstoffe als vernachlässigbar (nicht-iteratives Vorgehen), für Azulen dagegen als wesentlich.

2.3. Neuformulierung des Potentials mit Slater's gemitteltem Hartree-Fock-Potential

Die Neuformulierung geht aus von der Hartree-Fock-Gleichung für ein betrachtetes ebenes Molekül im closed-shell Grundzustand (Fock, 1930; Roothaan, 1951)

$$\mathcal{F}\psi_i = \epsilon_i \psi_i, \tag{2.18}$$

$$\mathcal{F} \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{V}(r),$$

mit dem Hartree-Fock-Potential

$$\mathcal{V}(\vec{r}) = -\sum_{k=1}^{K} \frac{Z_k}{r_{1k}} + \sum_{j=1}^{N/2} \{2J_j - \mathcal{K}_j\}, \tag{2.19}$$

dessen Coulomb- und Austauschoperatoren, J_j bzw. $\mathcal{K}_j$, wie folgt definiert sind:

$$J_j(\vec{r}_1) = \int \frac{\psi_j^2(\vec{r}_2)}{r_{12}}\, dr_2, \tag{2.20}$$

$$\mathcal{K}_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \int \frac{\psi_j(\vec{r}_2)\psi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}}\, d\vec{r}_2\, \psi_j(\vec{r}_1). \tag{2.21}$$

$\mathcal{K}_j$ ist ein Integraloperator, der die Funktion ψ_i in einen Integrationsprozeß mit einbezieht: Damit ist $\mathcal{V}(\vec{r})$ ein nichtlokales Potential.

Um zu einem *lokalen* Potential $V(\vec{r})$ und damit zu einer approximativen SCF-Gleichung (2.1) zu gelangen, wird die im Sinne der Minimumsforderung (vgl. Löwdin, 1955)

$$\sum_i |\mathcal{H}\psi_i - V\psi_i|^2 = \text{Minimum} \tag{2.22}$$

optimale lokale Approximation V für das nicht-lokale Hartree-Fock-Potential $\mathcal{H}$ gewählt:

$$V(\vec{r}) = (\sum_i \psi_i \mathcal{H} \psi_i) / \sum_i \psi_i^2 \tag{2.23}$$

(die Summationen erstrecken sich über die $n_\pi = N_\pi/2$ doppelt besetzten π-Orbitale). Das Potential (2.23) ist Slater's gemitteltes Hartree-Fock-Potential (Slater, 1951), wobei die Mittelung in (2.23) jedoch auf die π-Orbitale beschränkt ist.

Der Produktansatz (2.2) für die π-Orbitale reduziert die dreidimensionale Schrödingergleichung (2.1) mit dem gemittelten SCF-Potential (2.23) auf eine zweidimensionale SCF-Gleichung (2.7) mit dem Potentialbeitrag

$$u(x,y) = (\sum_i \int \psi_i \mathcal{H} \psi_i \, dz) / \sum_i \int \psi_i^2 \, dz. \tag{2.24}$$

(2.24) folgt aus der Definitionsgleichung (2.11) durch Einsetzen von $V(\vec{r})$ aus (2.23) und der Identität

$$f^2 \equiv (\sum_i \psi_i^2) / \sum_i \int \psi_i^2 \, dz, \tag{2.25}$$

die für π-Orbitale ψ_i von der Form des Produktansatzes (2.2) gilt.

Für den iterativ zu berechnenden Beitrag von

$$\mathcal{H}^\pi = \sum_i \{2J_i - \mathcal{K}_i\} \tag{2.26}$$

zu (2.24) folgt mit Kuhn's Modell, welches (2.16) auf (2.17) reduziert:

$$u^{\pi}(x_1,y_1) = \iint \frac{2\sum_i F_i^2(2) - \{\sum_i F_i(1)F_i(2)\}^2 / \sum_i F_i^2(1)}{\sqrt{(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (2d)^2}} dx_2 dy_2, \tag{2.27}$$

wobei $F_i(1)$ abkürzend für $F_i(x_1,y_1)$ steht, $F_i(2)$ entsprechend.

Für $N_\pi = 2$ (Äthylen) sind (2.17) und (2.27) identisch. Für $N_\pi \to \infty$ folgt in (2.17) $(N_\pi-1)/N_\pi \to 1$: jedes π-Elektron befindet sich im Hartreefeld aller N_π π-Elektronen; der zusätzliche Summand in (2.27) dagegen bleibt auch für $N_\pi \to \infty$ endlich und wesentlich: er beschreibt die gemittelte (horizontale) π-Elektronen-Austauschkorrelation.

Der zweidimensionale Core-Potential-Beitrag $u^C(x,y)$, d.h. der Beitrag von

$$\mathfrak{V}^C = \mathfrak{V} - \mathfrak{V}^{\pi}$$

zu (2.24), enthält wegen des gemittelten σ-π-Austauschterms (der zusätzlich zum Hartree-Core-Potential auftritt) nicht nur die σ-, sondern auch die π-Orbitale. Die Summe aus diesem Core-Potential-Beitrag und dem kinetischen Beitrag $T(x,y) = -\frac{1}{2}\int f\nabla^2 f\, dz$ ist durch *Konstruktionsvorschrift* vorzugeben, und zwar entweder

a) explizit - dann ist wegen des iterativ nach (2.27) zu berechnenden Potentialbeitrags u^{π} der SCF-Charakter in der

Elektronengasrechnung erhalten; oder

b) implizit durch eine Konstruktionsvorschrift für das vollständige zweidimensionale Potential U(x,y) - dann entfällt die Berechnung von u^{π} nach (2.27), und die Elektronengasrechnung ist nicht-iterativ.

Im folgenden werden die Potentiale nicht modellmäßig ad hoc, sondern von ab-initio-Rechnungen realer Moleküle ausgehend, berechnet. Von den beiden oben angegebenen Möglichkeiten wird Schritt (b) realisiert.

Zur Entwicklung der Konstruktionsvorschriften wird so vorgegangen, daß für einzelne Moleküle, für welche ab-initio-SCF-Rechnungen vorliegen, die Potentialbeiträge aus den *ab-initio*-SCF-Orbitalen berechnet werden. (Im Hinblick auf die Berechnung dieser ab-initio-SCF-Potentiale wird die HF-Gleichung als Ausgangspunkt gewählt.) Danach wird untersucht, wie die erhaltenen ab-initio-SCF-Potentiale möglichst einfach, genau und allgemeingültig durch Konstruktionsvorschrift darstellbar sind (Übertragbarkeitsproblem).

Die Berechnung von f für den kinetischen Beitrag T(x,y) erfolgt nach Gl.(2.25), die nun als Definitionsgleichung für die gemittelte Funktion f aus ab-initio-SCF-π-Orbitalen dient. Der Potentialbeitrag $u(x,y) = \int f^2 V dz$ und der Core-Potential-Beitrag $u^C(x,y)$ können dann nach (2.24) aus den ab-initio-SCF-Orbitalen berechnet werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Neuformulierung des Potentials ausführlicher aus den den einzelnen HF-Orbitalen individuell zugeordneten Funktionen f_i und Potentialen V_i und U_i durchgeführt und damit neu begründet. Hierdurch eröffnet sich ein zweiter, einfacherer Weg zur Berechnung von $U(x,y)$ aus ab-initio-SCF-Ergebnissen. Ein dritter Ansatz zur Begründung der Neuformulierung, der zugleich eine Interpretation ist und eine Verallgemeinerung ermöglicht, wird in Abschnitt 2.5 gegeben.

2.4. Berechnung drei- und zweidimensionaler lokaler Potentiale aus ab-initio-SCF-Orbitalen: Zwei Wege

Erster Weg: Ein lokales dreidimensionales Potential wird aus dem nicht-lokalen Potential-Operator $\mathcal{V}$ in der Hartree-Fock (HF)-Gleichung (2.18) erhalten durch Anwendung von $\mathcal{V}$ auf ψ_i und Division durch ψ_i

$$V_i(\vec{r}) = \frac{(\mathcal{V}\psi_i)}{\psi_i} \tag{2.28}$$

$$= -\sum_{k=1}^{K} \frac{Z_k}{r_{1k}} + 2\sum_{j=1}^{N/2} J_j(\vec{r}_1) - \frac{\sum_{j=1}^{N/2} \{\mathcal{K}_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1)\}}{\psi_i(\vec{r}_1)},$$

so daß ψ_i Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\{-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + V_i(\vec{r})\}\,\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{2.29}$$

ist (Slater'sche Form der HF-Gleichungen (Slater, 1960b)). Der Preis für die Formulierung der HF-Gleichungen mit lokalem Potential ist ein für jedes Orbital ψ_i verschiedenes Potential $V_i(\vec{r})$.

V_i hat im allgemeinen *Singularitäten* längs der Knotenflächen von ψ_i: Da ψ_i in $\sum_j \mathcal{K}_j\psi_i$ in einen Integrationsprozeß einbezogen ist, verschwindet der Zähler des Austauschpotentials in (2.28) im allgemeinen nicht, wenn der Nenner ψ_i gleich Null ist. (Diese Singularitäten des Potentials sind nicht physikalischen Ursprungs, sondern Folge des mathematischen Formalismus.)

Knotenflächen von ψ_i, welche Symmetrieebenen sind (z.B. die Molekülebene), verursachen jedoch keine Singularität des Potentials: der Zähler des Austauschpotentials verschwindet aus Symmetriegründen, und im Spezialfall ist zu zeigen, daß V_i endlich ist. Ohne Singularität ist daher das Potential V_1 des ersten SCF-π-Orbitals ψ_1 (dessen einzige Knotenfläche die Molekülebene ist). Soll V ein für alle π-Orbitale eines Moleküls gleiches, lokales Potential sein (vgl. (2.1)), so muß es ohne Singularität sein; denn längs der Singularitäten von V sind *alle* Eigenfunktionen der zugehörigen Schrödingergleichung gleich Null.

Ohne Singularität ist das gewogene Mittel der V_i

$$V(\vec{r}) = (\sum_i \psi_i^2 V_i)/\sum_i \psi_i^2 = (\sum_i \psi_i \mathcal{H} \psi_i)/\sum_i \psi_i^2 \qquad (2.30)$$

(Slater's gemitteltes HF-Potential (Slater, 1951), wobei die Mittelung jedoch auf die π-Orbitale beschränkt ist.) Dieses gemittelte Potential $V(\vec{r})$ ist, wie (2.30) zeigt, identisch mit dem bereits formal aus (2.22) erhaltenen Potential (2.23); es folgt ferner aus der Forderung, daß der Ausdruck $\sum_i \psi_i \mathcal{H} \psi_i$ invariant sei gegenüber der Ersetzung von $\mathcal{H}$ durch V:

$$\sum_i \psi_i \mathcal{H} \psi_i = \sum_i \psi_i V \psi_i .$$

$V(\vec{r})$ nach (2.30) ist überdies - wie auch der HF-Potentialoperator $\mathcal{H}$ - totalsymmetrisch bezüglich der Symmetrieoperatoren $\mathcal{R}$ der Punktgruppe des Moleküls: $V\mathcal{R} = \mathcal{R}V$, so daß die Eigenfunktionen von (2.1) mit $V(\vec{r})$ aus (2.30) Symmetrieorbitale sind oder - im Falle von Entartung - als Symmetrieorbitale

gewählt werden können.

Aus dem HF-π- Orbital ψ_i ist die Funktion f_i der Elektronengasmethode berechenbar nach

$$f_i^2(\vec{r}) = \psi_i^2 \; / \int \psi_i^2 \, dz. \qquad (2.31)$$

f_i aus (2.31) hat im allgemeinen Nullstellen längs der Knotenflächen von ψ_i. Der Produktansatz (2.2) fordert aber eine Funktion f(x,y,z), deren einzige Knotenfläche die Molekülebene ist; denn die Nullstellen von f sind Knotenflächen aller π-Orbitale $\psi_i = F_i \cdot f$.

Diese Forderung erfüllt das gewogene Mittel der f_i^2

$$f^2(\vec{r}) = (\sum_i F_i^2 f_i^2) / \sum_i F_i^2 = (\sum_i \psi_i^2) / \int (\sum_i \psi_i^2) dz. \qquad (2.32)$$

Diese Mittelung ist, wie (2.32) zeigt, identisch mit der Vorschrift des Abschnitts 2.3 zur Berechnung von f^2; sie folgt ferner aus der Forderung, daß die π-Elektronendichte exakt mit der Funktion f^2 darstellbar sei:

$$\sum_i F_i^2 f_i^2 = \sum_i F_i^2 f^2.$$

Aus V_i und f_i^2 läßt sich der zweidimensionale Potentialbeitrag

$$u_i(x,y) = \int f_i^2 \, V_i \, dz = \int \psi_i \mathcal{V} \psi_i \, dz \; / \int \psi_i^2 \, dz \qquad (2.33)$$

berechnen.

Um zu einem für alle π-Orbitale ψ_i gleichen Potentialbeitrag $u(x,y)$ zu gelangen, kann einerseits - wie im numerischen Teil - das gewogene Mittel dieser $u_i(x,y)$ gebildet werden, andererseits - nach Abschnitt 2.3 - $\int f^2 V \, dz$ mit f^2 aus (2.32) und V aus (2.33) berechnet werden. Es zeigt sich, daß beide Rechnungen zu demselben zweidimensionalen Potentialbeitrag führen:

$$u(x,y) = \int f^2 V \, dz$$

$$= (\sum_i \int \psi_i \mathfrak{D} \psi_i \, dz) / \sum_i \int \psi_i^2 \, dz = (\sum_i F_i^2 u_i) / \sum_i F_i^2 . \qquad (2.34)$$

Das hier entwickelte zweidimensionale Potential lautet: $U(x,y) = T(x,y) + u(x,y)$, wobei $u(x,y)$ nach (2.34) und $T(x,y) = -\frac{1}{2} \int f \nabla^2 f \, dz$ mit f aus (2.32) zu berechnen ist.

Zweiter Weg: Das lokale Potential V_i kann einfacher als durch Berechnung nach (2.28) auch direkt aus ψ_i durch Auflösen der HF-Gleichung (2.29) nach V_i erhalten werden:

$$\bar{V}_i(\vec{r}) = \frac{1}{2}(\nabla^2\psi_i)/\psi_i + \varepsilon_i. \qquad (2.35)$$

Für exakte HF-Orbitale ψ_i gilt $\bar{V}_i = V_i$.

V_i wird berechnet aus allen besetzten SCF-σ-und π-Orbitalen durch Ausführen der Integrationen (2.20) und (2.21) in (2.28) (die einen Teil der HF-Rechnung wiederholen),

$\bar{V}_i$ dagegen allein aus dem einen SCF-π-Orbital ψ_i durch Differentiation und der Orbitalenergie ε_i als additiver Konstante. (Durch $\bar{V}_i$ soll keine Mittelung ausgedrückt werden.)

Die Berechnung von V_i ist aufwendiger, führt aber zu einem Potential, welches den Beitrag der Kerne und jedes besetzten Orbitals zum Potential explizit enthält und daher die Berechnung von Core-Potentialen erlaubt.

Das gewogen gemittelte Potential $\bar{V} = (\sum_i \psi_i^2 \bar{V}_i)/\sum_i \psi_i^2$ erhält die Form

$$\bar{V}(\vec{r}) = (\sum_i \psi_i \{\frac{1}{2}\nabla^2 + \varepsilon_i\}\psi_i)/\sum_i \psi_i^2. \qquad (2.36)$$

Für den zweidimensionalen Potentialbeitrag $\bar{u}_i = \int f_i^2 \bar{V}_i dz$ folgt aus (2.31) und (2.35)

$$\bar{u}_i(x,y) = \int \psi_i \{\frac{1}{2}\nabla^2 + \varepsilon_i\}\psi_i dz \; / \; \int \psi_i^2 dz, \qquad (2.37)$$

und $\bar{u} = \int f^2 \bar{V}\, dz$ mit f^2 aus (2.32) und $\bar{V}$ aus (2.36) ist iden-

tisch mit dem gewogenen Mittel dieser $\bar{u}_i$:

$$\bar{u}(x,y) = (\sum_i \int \psi_i \{\frac{1}{2}\nabla^2 + \varepsilon_i\}\psi_i dz) \; / \; \sum_i \int \psi_i^2 dz. \qquad (2.38)$$

In den Formeln (2.35) bis (2.38) ist im Vergleich zu (2.28), (2.30), (2.33) und (2.34) der Integraloperator $\mathfrak{H}$ durch $\{\frac{1}{2}\nabla^2 + \varepsilon_i\}$ ersetzt.

Eine formal noch einfachere Berechnung des zweidimensionalen Potentials $\bar{U}_i(x,y)$ führt nicht über das dreidimensionale Potential, sondern startet direkt bei der zweidimensionalen Schrödingergleichung

$$\{-\frac{1}{2}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}) + U_i(x,y)\} F_i = \varepsilon_i F_i, \qquad (2.39)$$

welche aus der HF-Gleichung (2.29) für $\psi_i \equiv F_i f_i$ durch Multiplikation mit f_i und Integration über z folgt.

Auflösen von (2.39) nach U_i ergibt

$$\bar{U}_i(x,y) = (\frac{1}{2}\{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\} F_i)/F_i + \varepsilon_i \qquad (2.40)$$

analog zu (2.35) aus (2.29). $\bar{U}_i$ in (2.40) ist das zweidimensionale Gesamtpotential $\bar{U}_i = T_i(x,y) + \bar{u}_i(x,y)$ einschließlich des kinetischen Beitrags (2.10) mit f_i aus (2.31), wobei $\bar{u}_i(x,y)$ mit (2.37) identisch ist.

Das hier entwickelte zweidimensionale Potential lautet: $\bar{U}(x,y) = T(x,y) + \bar{u}(x,y)$, wobei $\bar{u}(x,y)$ nach (2.38) und $T(x,y) = -\frac{1}{2}\int f\nabla^2 f \, dz$ mit f aus (2.32) zu berechnen ist.

Alle Formeln dieses Abschnitts 2.4 für die Potentiale und die Funktion f aus HF-Orbitalen sind auch für ab-initio-SCF-LCGO-Orbitale (3.1) gültig. Die lokalen Potentiale (2.28) und (2.35) sind dann jedoch nicht mehr identisch: $V_i \neq \overline{V}_i$, so daß weiter folgt: $V \neq \overline{V}$, $u_i \neq \overline{u}_i$, $u \neq \overline{u}$, $U \neq \overline{U}$. Hierbei ist $\overline{V}_i$ dadurch charakterisiert, daß *exaktes* Lösen der Schrödingergleichung (2.29) mit $\overline{V}_i$ als Potential das ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbital reproduzieren würde.

2.5. Diskussion

1) Interpretation des neu formulierten Potentials als verallgemeinertes Hartree-Potential:

Im Hinblick auf die Berechnung des zweidimensionalen Potentials aus ab-initio-SCF-Ergebnissen wurde das dreidimensionale Potential neu formuliert als optimale lokale Approximation des nicht-lokalen HF-Potentials. Das resultierende Potential V(r) ist identisch mit Slater's gemitteltem HF-Potential, wobei die Mittelung jedoch auf die π-Orbitale beschränkt bleibt. Es ist überdies herleitbar aus dem Potential (2.41), das Hartree's Vorstellung von einem Elektron im Feld der K Kerne und in der gemittelten Ladungsverteilung der übrigen N-1 Elektronen die allgemeinste Form gibt (Slater, 1953, 1960b):

$$-\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{r_{1k}}+\frac{\sum_s\int\cdots\int\Phi^*\{\sum_{j=2}^{N}1/r_{1j}\}\Phi d\vec{r}_2\ldots d\vec{r}_N}{\sum_s\int\cdots\int\Phi^*\Phi d\vec{r}_2\ldots d\vec{r}_N} \qquad (2.41)$$

(verallgemeinertes Hartree-Potential), wobei $\Phi(\vec{r}_1 s_1,\ldots,\vec{r}_N s_N)$ eine N-Elektronen-Wellenfunktion ist und $\sum(s)$ die Summation über die Spinvariablen bedeutet.

Für ein Hartree-Produkt $\prod_{i=1}^{N}\psi_i(\vec{r}_i)$ mit einer Gesamt-Spinfunktion als zusätzlichem Faktor resultiert aus (2.41) das Hartree-Potential (2.13) für das Elektron 1 (und es ist eine zusätzliche Mittelung erforderlich, um zu einem für alle Elektronen gleichen Potential zu gelangen). Ist Φ dagegen eine closed-shell-Slaterdeterminante, welche das Pauliprinzip er-

füllt und somit die Nicht-Unterscheidbarkeit der Elektronen berücksichtigt, so folgt aus (2.41) direkt das für alle N Elektronen gleiche gemittelte Hartree-Fock-Potential.

Das dreidimensionale Potential (2.23) folgt nun aus

$$V(r) = \frac{\sum_S \int \cdots \int \Phi_\pi^* \{ \mathfrak{H}^C(r_1) + \sum_{i=2}^{N_\pi} \frac{1}{r_{1i}} \} \Phi_\pi \, d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_\pi}}{\sum_S \int \cdots \int \Phi_\pi^* \Phi_\pi \, d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_\pi}} \qquad (2.42)$$

mit einer closed-shell Slaterdeterminanten Φ_π als π-Elektronen-Wellenfunktion (aus $\Phi = \mathcal{A} \Phi_\sigma \Phi_\pi$) und dem nicht-lokalen HF-Core-Potential $\mathfrak{H}^C = \mathfrak{H} - \mathfrak{H}^\pi$.

Der zweidimensionale Potentialbeitrag $u(x,y) = \int f^2 V dz$ erhält mit V aus (2.42) die Form

$$u(x,y) = \frac{\sum_S \int \int \cdots \int \Phi_\pi^* \{ \mathfrak{H}^C(r_1) + \sum_{i=2}^{N_\pi} \frac{1}{r_{1i}} \} \Phi_\pi \, dz_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_\pi}}{\sum_S \int \int \cdots \int \Phi_\pi^* \Phi_\pi \, dz_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_\pi}}, \qquad (2.43)$$

falls f^2 durch

$$f^2(\vec{r}) = \frac{\sum_S \int \cdots \int \Phi_\pi^* \Phi_\pi \, d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_\pi}}{\sum_S \int \int \cdots \int \Phi_\pi^* \Phi_\pi \, dz_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_\pi}} \qquad (2.44)$$

$$= \rho_\pi(\vec{r}) \, / \int \rho_\pi(\vec{r}) dz$$

definiert ist (ρ_π ist die π-Elektronendichte).

Slater formulierte mit dem Potential (2.41) eine verallgemeinerte SCF-Gleichung, wobei Φ eine im Prinzip beliebig genaue N-Elektronen-Wellenfunktion ist (Slater, 1953). Diese SCF-Gleichung folgt nicht aus einer Energieminimisierung (wie die HF-Gleichung), sondern ist ad hoc mit dem verallgemeinerten Hartree-Potential formuliert. Das gleiche gilt somit auch für die Grundgleichung der Elektronengasmethode mit dem neu formulierten Potential.

Auch Φ_π in (2.42), (2.43) und (2.44) ist eine im Prinzip beliebig genaue π-Elektronen-Wellenfunktion, wodurch die Berechnung von V, U und f^2 aus genaueren ab-initio-SCF-CI-Rechnungen eröffnet wird. Schließlich sei erwähnt, daß die (π-) Elektronen-Wechselwirkungsenergie aus dem verallgemeinerten Hartree-SCF-Potential und der zugehörigen SCF-(π-) Elektronendichte in einfacher Weise (klassisch) berechnet werden kann.

2) Kuhn's Modell (2.17) zur vereinfachten Berechnung des π-Potentialbeitrags u^π bleibt anwendbar und erhält die Form (2.27). Im Vergleich zu (2.17) ist in (2.27) der Faktor $(1-1/N_\pi)$ ersetzt durch einen neuen Summanden, den gemittelten Austauschterm. Die bei dessen Herleitung aus (2.24) zunächst auftretende Doppelsumme ist im Hinblick auf die numerische Berechnung als Quadrat einer Einfachsumme formuliert, wobei überdies das Vorzeichen des Summanden eindeutig hervortritt. u^π ist nicht mehr allein eine Funktion der projizierten π-Elektronendichte ($\sum_i F_i^2$), sondern von den $\{F_i,\ i=1,\ldots,N_\pi/2\}$ in kompli-

zierterer Weise abhängig. (Deshalb ist übrigens eine nachträgliche iterative Korrektur eines durch Konstruktionsvorschrift vorgegebenen Standardpotentials nicht ohne weitere Approximationen möglich.)

Kuhn's Modell (2.17) wird so interpretiert, daß eine vertikale π-Elektronen-(Coulomb-) Korrelation berücksichtigt ist. Eingehende Untersuchungen im Zusammenhang mit der Kritik an Dewar's SPO-Methode (welche Kuhn's Modell formalisierte, Dewar, 1961) haben jedoch gezeigt, daß der vertikalen π-Elektronen-Korrelation (bei close-shell π-Elektronensystemen im Grundzustand) nicht die Bedeutung zukommt, die ihr ursprünglich zugeschrieben wurde (Lowe, 1964).

Im Rahmen der HF-Gleichungen (welche keine Coulomb-Korrelation, wohl aber die Austausch-Korrelation berücksichtigt) ist Kuhn's Modell in der Form (2.27) als Integralapproximation zu interpretieren.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Berechnung des (vollständigen) zweidimensionalen Potentials U aus ab-initio-SCF-Ergebnissen für den closed-shell-Grundzustand. Diese Abgrenzung der Untersuchung wird durch den zweiten, einfacheren Weg zur Berechnung des Potentials, $\bar{U}$, nahegelegt. Die iterative Berechnung von u^{π} nach (2.27) ist damit gleichsam auf der HF-Ebene der ab-initio-Rechnungen vorweggenommen.

3) Ausgehend von der arithmetischen Mittelung der Hartree-Potentiale (aller N Elektronen eines Moleküls), formulierte Preuß ein approximatives SCF-Verfahren (Preuß, 1971), bei dem die Approximation der MO's durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen auf ein Säkularproblem führt und die Zahl der Gaußintegrale durch die Mulliken'sche Abschätzung reduziert wird (von $\propto M^4$ auf $\propto M^2$). Jeder einzelne Approximationsschritt hat in der zweidimensionalen Elektronengasmethode bei traditioneller Formulierung des Potentials eine Entsprechung in den Gleichungen (2.13), (2.2), (2.7) und (2.17), wobei die Beschränkung auf die π-Orbitale für $V(\vec{r})$ eine höhere Güte der Approximation der Hartree-Potentiale bedeutet als bei Einbeziehung der σ-Orbitale in der Berechnung von $V(\vec{r})$.

Slater's gemitteltes Hartree-Fock-Potential kann bei Preuß' Approximationsfolge aus mathematischen Gründen nicht als Ausgangsbasis dienen. Es wurde bisher für Atome (Cu^+) berechnet zur Analyse der Abweichungen von den lokalen HF-Potentialen (Slater 1960b). In vereinfachter Form (mit approximiertem gemittelten Austauschterm, der nur noch von der Elektronendichte abhängt) ist es Ausgangsbasis der Xα-Methode (Slater, 1974). - Das neu formulierte Potential der vorliegenden Arbeit ist eine Anwendung von Slater's (nicht vereinfachtem) gemitteltem HF-Potential auf π-Elektronensysteme.

4) Die Formulierung der für alle π-Orbitale gleichen Funktion $f(\vec{r})$ und gleichen Potentiale $V(\vec{r})$ und $U(x,y)$ wurde in einem zweiten Ansatz neu begründet, ausgehend von den den einzelnen ab-initio-SCF-π-Orbitalen ψ_i zugeordneten f_i, V_i, U_i. Die (für f nicht zulässigen) Knotenflächen von f_i und die Singularitäten der Potentiale längs der Knotenflächen von ψ_i verschwinden durch gewogene Mittelung. Die resultierenden gemittelten Größen sind überdies totalsymmetrisch bezüglich der Symmetrieelemente des Moleküls und haben allgemein die mathematischen Eigenschaften der aus ψ_1 berechneten f_1, V_1, U_1.

Zur Berechnung des kinetischen Beitrags $T(x,y)$ wurde übrigens erstmals eine gemittelte Funktion f formuliert. Sie ist vielfach begründet und ist überdies so definiert, daß die Berechnung des Potentialbeitrags $u(x,y)$ aus den gemittelten Größen f^2 und V zu demselben Ergebnis führt wie die gewogene Mittelung der $u_i(x,y)$.

Die in Abschnitt 2.4 eingeführten Potentiale $\overline{V}$ und $\overline{U}$ haben die gleichen mathematischen Eigenschaften wie V und U. Lokale Potentiale V_i und $\overline{V}_i$ sind übrigens auch von Kahn und Goddard (1972) berechnet worden, und zwar aus G1-Valenz-Atomorbitalen.

Es sei angemerkt, daß zwar das gemittelte lokale Potential $V(\vec{r})$ aus ab-initio-SCF-Orbitalen totalsymmetrisch ist, nicht aber die Potentiale $V_i(\vec{r})$ der individuellen SCF-Orbitale ψ_i. Dies ist übrigens bei ab-initio-Rechnungen nach einem ge-

mischt analytisch-numerischen SCF-Verfahren (Frühbeis et al., 1970) zu beachten, bei dem man bestrebt sein wird, die Symmetrie des Moleküls (BH_3) bei der Berechnung des lokalen Potentials $V_i(\vec{r})$ auszunutzen.

3. Ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitale: Implikationen spezieller GO-Basissätze, formuliert mit den Begriffen der zweidimensionalen Elektronengasmethode

3.1. Der LCGO-MO-Ansatz

Der lineare Variationsansatz (LC) für die Molekülorbitale (MO's)

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{p=1}^{M} c_{pi}\chi_p(\vec{r}) \qquad (3.1)$$

mit den Basisfunktionen $\{\chi_p | p=1,\ldots,M\}$, z.B. Atomorbitalen (AO's), führt zu den Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen (Roothaan, 1951) für die optimalen Linearkoeffizienten c_{pi},

$$\sum_{p=1}^{M} \{F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}\}c_{pi} = 0 \quad (q = 1,\ldots,M), \qquad (3.2)$$

dem Matrixanalogon der HF-Gleichungen (2.18) bzw. (2.29), wobei F_{pq} und S_{pq} die Matrixelemente des HF-Operators $\mathcal{F}$ bzw. des 1-Operators sind und ε_i wieder die Orbitalenergie bezeichnet.

Die ab-initio-SCF-LCGO-MO-Rechnungen verwenden im linearen Variationsansatz (3.1) zum Aufbau der Basisfunktionen *Gaußfunktionen*

$$\chi_p(\vec{r}) = n_p \exp\{-\alpha_p(\vec{r} - \vec{r}_p)^2\}, \qquad (3.3)$$

mit welchen alle auftretenden Integrale, insbesondere die 2-Elektronenintegrale, analytisch lösbar sind (Boys, 1950), d.h. auf Fehlerintegrale (4.26) zurückgeführt werden können. Die Gaußfunktion (3.3) ist ein Gaußorbital (GO) vom s-Typ mit Auf-

punkt $\vec{r}_p$, Exponent $\alpha_p > 0$ und Normierungsfaktor n_p, so daß $\int \chi_p d\vec{r} = 1$. Als Gaußorbitale vom π-Typ (allgemein p-Typ) dienen entweder "kartesische Gaußfunktionen"

$$\chi_p(\vec{r}) = n_p \cdot z \cdot \exp\{-\alpha_p(\vec{r} - \vec{r}_p)^2\} \text{ mit } \vec{r}_p = (x_p, y_p, 0) \qquad (3.4)$$

oder Paare reiner Gaußfunktionen ("Lobe-Funktionen")

$$\chi_p(\vec{r}) = n_p[\exp\{-\alpha_p(\vec{r}-\vec{r}_{p1})^2\} - \exp\{-\alpha_p(\vec{r}-\vec{r}_{p2})^2\}] \qquad (3.5)$$

wobei

$$\vec{r}_{p1} = (x_p, y_p, z_p), \quad \vec{r}_{p2} = (x_p, y_p, -z_p)$$

mit der "lobe separation" $d = 2z_p$.

In Anlehnung an die LCAO-Approximation der Orbitale ist eine LCGO-Basis oft dadurch gekennzeichnet, daß als Aufpunkte $\vec{r}_p$ der GO's ausschließlich Kernkoordinaten $\vec{r}_k$ gewählt werden:

$$\vec{r}_p \in \{\vec{r}_k | k=1,\ldots,K\}, \qquad (3.6)$$

wobei die H-Kerne Aufpunkte nur für GO's vom s-Typ sind. (Unter dem Aufpunkt $\vec{r}_p$ eines Lobe-GO's (3.5) wird hier der Schwerpunkt von $\vec{r}_{p1}$ und $\vec{r}_{p2}$ verstanden.)

Oft sind GO's vom selben Typ und mit demselben Aufpunkt, aber verschiedenem Exponenten α_p zu einer GO-Gruppe

$$\sum_l c_l \chi_l(\vec{r})$$

zusammengefaßt ("kontrahiert") mit fixierten, meist für HF-Atomorbitale optimierten Koeffizienten c_l (Reduktion der Dimension des Säkularproblems).

Eine GO-Basis heißt im folgenden "kontrahiert" (oder "frozen"), wenn sie für die π-Orbitale minimal ist in dem Sinne, daß es ebenso viele freie, durch SCF-Rechnung zu bestimmende Koeffizienten gibt wie in einer LCAO-Rechnung; andernfalls heißt die GO-Basis "flexibel" (oder "split"), wobei insbesondere die Gaußorbitale mit den kleinsten Exponenten als selbständige GO's vorgegeben werden.

Wichtigste GO-Basis ist in der vorliegenden Arbeit die Whitten-Lobe-GO-Basis C(10s5p)/H(5s) für Kohlenwasserstoffe, z.B. für Äthylen (Peyerimhoff, 1968) die - im obigen Sinne flexible - Whitten-Basis mit der folgenden Zusammenfassung zu fixierten GO-Gruppen: C(10s5p|4s2p3π)/H(5s|1s). Ferner werden ab-initio-Rechnungen von Preuß mit sehr kleinen flexiblen Lobe-GO-Basissätzen (ohne Zusammenfassung zu GO-Gruppen) sowie von Clementi mit der kontrahierten kartesischen GO-Basis C,N(7s3p|2s1p)/H(3s|1s) für Heterocyclen ausgewertet.

In neuesten ab-initio-Rechnungen (für angeregte Zustände, die in Abschnitt 3.6, nicht jedoch im numerischen Teil betrachtet werden) sind diese "Valenz"-Basissätze durch sehr diffuse Gaußfunktionen und durch Polarisationsfunktionen (z.B. GO's vom π-Typ in den H-Kernorten) ergänzt.

In Anlehnung an ab-initio-SCF-P(LCGO)-MO-Rechnungen von Preuß (1968) wird im folgenden Abschnitt 3.2 eine einfache ("primitive") GO-Basis definiert.

3.2. Ein Satz über ab-initio-SCF-π-Orbitale mit "primitiver" GO-Basis

Definition: Eine GO-Basis $\{\chi_l\}$, $(l = 1,\ldots,L)$, heißt im folgenden *primitiv*, wenn die Exponenten aller L^π GO's vom π-Typ gleich sind: $\alpha_p = \alpha > 0$, $(p = 1,\ldots,L^\pi)$, und im Falle von Lobe-Funktionen zusätzlich auch die lobe-separations gleich sind: $2z_p = d > 0$, $(p = 1,\ldots,L^\pi)$.

Der folgende Satz charakterisiert ab-initio-SCF-π-Orbitale mit primitiver GO-Basis in prägnanter Weise: Der vereinfachte Produktansatz der Elektronengasmethode ist hier streng erfüllt.

Satz: Sei $\{\chi_l\}$, $(l = 1,\ldots,L)$, eine primitive GO-Basis. Dann sind die ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitale von der Form

$$\psi_i(x,y,z) = F_i(x,y)\cdot f(z). \tag{3.7}$$

Beweis: Die Formulierung des linearen Variationsansatzes (3.1) für die π-Orbitale mit kartesischen GO's (3.4) oder Lobe-Funktionen (3.5), Gleichsetzen aller Exponenten und (im Falle von Lobe-Funktionen) Gleichsetzen aller lobe-separations sowie Ausklammern ergeben sofort die Behauptung:

$$\psi_i(x,y,z) = \sum_{p=1}^{L^\pi} c_{pi}\chi_p(x,y,z)$$

$$= \left[\sum_{p=1}^{L} c_{pi} \cdot n_p \cdot \exp\{-\alpha((x-x_p)^2 + (y-y_p)^2)\} \right]$$

$$\times \begin{cases} z \cdot \exp\{-\alpha z^2\} \\ \exp\{-\alpha(z-d)^2\} - \exp\{-\alpha(z+d)^2\}. \end{cases} \qquad (3.8)$$

Diskussion des Satzes: Sind die Exponenten α_p (und im Falle von Lobe-Funktionen auch die lobe-separations) aller Gaußorbitale vom π-Typ gleich, so ist die Funktion f für alle π-Orbitale gleich und allein eine Funktion von z, unabhängig von den Aufpunkten (x_p, y_p) und der Zahl der GO's, d.h. unabhängig vom Molekül. Mit anderen Worten: Die SCF-Rechnung bestimmt lediglich die Funktionen $F_i(x,y)$! Eine primitive GO-Basis impliziert SCF-LCGO-π-Orbitale, welche den Produktansatz (2.2) der Elektronengasmethode in primitiver Weise erfüllen: (3.7) ist identisch mit dem vereinfachten Produktansatz (2.12). Die Voraussetzungen des Satzes werden erfüllt von ab-initio-SCF-P(LCGO)-MO-Rechnungen (Preuß, 1968; Preuß et al., 1969) für π-Elektronensysteme ohne Heteroatome (z.B. Naphthalin).

3.3. Knotenflächeneigenschaften der π-Orbitale

Die Knotenflächen der π-Orbitale $\psi_i(x,y,z) = F_i(x,y) \cdot f(x,y,z)$ sind *senkrechte* Knotenflächen

$$F_i(x,y) = 0 \tag{3.9}$$

in dem Sinne, daß die senkrechte Projektion der Knotenflächen auf die Molekülebene *Kurven* ergibt: die Knotenlinien der Funktionen $F_i(x,y)$ (Spezialfall: Knotenebene → Gerade). Denn $F_i(x,y) = 0$ impliziert $F_i(x,y) \cdot f(x,y,z) = 0$ $(-\infty < z < \infty)$, und die Faktorfunktion $f(x,y,z)$ aus (2.32) hat genau eine Knotenfläche: die Molekülebene (die hier als gemeinsame Knotenfläche aller π-Orbitale außer Betracht bleibt).

SCF-LCGO-π-Orbitale haben senkrechte Knotenflächen (3.9), wenn die Knotenflächen aus Symmetriegründen *Knotenebenen* sind oder die GO-Basis *primitiv* ist im Sinne der Definition des Abschnitts 3.2. Denn SCF-π-Orbitale mit primitiver GO-Basis erfüllen den vereinfachten Produktansatz (3.7) mit einer Funktion $f(z)$ aus (3.8), deren einzige Knotenfläche die Molekülebene ist (sign f = sign z). Im allgemeinen sind die Knotenflächen von SCF-LCGO-π-Orbitalen ψ_i $(i > 1)$ jedoch nicht-senkrecht. Die senkrechte Projektion der Knotenflächen auf die Molekülebene ergibt dann *Flächen*, vgl. zur Illustration Abb.5 für das π-Orbital ψ_2 von t-Butadien und Abb.7 für die entarteten π-Orbitale von Benzol.

3.4. "Diffuseness" und "Komprimiertheit" von SCF-π-Orbitalen mit spezieller GO-Basis

Die Funktion f_i der Elektronengasmethode beschreibt den Verlauf des π-Orbitals $\psi_i = F_i \cdot f_i$ in z-Richtung in geeigneter Normierung (2.4). Zur kompakteren Beschreibung werden hier folgende Definitionen vorgeschlagen: die (bezüglich x und y) lokale "*diffuseness*"

$$D_i^z(x,y) = \int z^2 f_i^2 \, dz \tag{3.10}$$

und die lokale "*Komprimiertheit*"

$$T_i^z(x,y) = -\frac{1}{2}\int f_i \{\partial^2/\partial z^2\} f_i \, dz \tag{3.11}$$

der Funktion f_i und damit des π-Orbitals $\psi_i = F_i \cdot f_i$. Multiplikation mit F_i^2 und Integration über x und y ergeben die π-Orbital-Erwartungswerte von z^2 bzw. $-\frac{1}{2}\{\partial^2/\partial z^2\}$: die mittlere diffuseness

$$\int F_i^2 D_i^z \, dxdy = \int z^2 \psi_i^2 \, d\vec{r} \equiv \langle z^2 \rangle_i \tag{3.12}$$

und die mittlere Komprimiertheit

$$\int F_i^2 T_i^z \, dxdy = -\frac{1}{2}\int \psi_i \{\partial^2/\partial z^2\} \psi_i d\vec{r} \equiv -\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle_i . \tag{3.13}$$

$\langle z^2 \rangle$ ist in der Literatur zur Charakterisierung von π-Orbitalen benutzt worden, vgl. Abschnitt 3.6 ; hier wurde $\langle z^2 \rangle$ aus f^2 über die Definition (3.10) erhalten. $-\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$ ist der z-Beitrag zur kinetischen Energie; hier wurde $-\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$ aus T^z erhalten, dem wesentlichen Summanden des kinetischen

Beitrags T zum zweidimensionalen Potential. Gl.(3.16) wird zeigen, daß die Kennzeichnung "Komprimiertheit" zutreffend ist; hier sei erwähnt, daß T_i^z positiv ist:

$$T_i^z(x,y) > 0, \tag{3.14}$$

erhalten durch partielle Integration.

Für eine *primitive GO-Basis* folgt wegen der Gültigkeit des vereinfachten Produktansatzes der Elektronengasmethode (3.7) sofort

$$D_i^z(x,y) = \langle z^2 \rangle, \quad T_i^z(x,y) = -\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle, \tag{3.15}$$

die lokale Diffuseness und die lokale Komprimiertheit sind unabhängig von (x,y) und unabhängig vom Index i des π-Orbitals. Für kartesische GO's ergibt die Rechnung (Anwendung von (4.2)) die Werte $\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{\alpha}$ bzw. $\frac{3}{2}\alpha$, so daß

$$D_i^z(x,y)\cdot T_i^z(x,y) = \langle z^2 \rangle \cdot \langle -\frac{1}{2}\partial^2/\partial z^2 \rangle = \frac{9}{8}. \tag{3.16}$$

Diffuseness und Komprimiertheit sind umgekehrt proportional zueinander mit einem Proportionalitätsfaktor nahe 1.

Eine *kontrahierte Basis* mit kartesischen GO's und fixierten Koeffizienten > 0 impliziert für *Äthylen* (Beweisskizze am Schluß dieses Abschnitts):

Das besetzte π-Orbital ψ_1 ist diffuser als das virtuelle π^*-Orbital ψ_2

$$\langle\pi|z^2|\pi\rangle \quad > \quad \langle\pi^*|z^2|\pi^*\rangle; \tag{3.17}$$

es gilt sogar die lokale Form

$$T_\pi^z(x,y) < T_{\pi^*}^z(x,y) \quad \text{für alle } (x,y); \tag{3.18}$$

(3.18) kann schärfer formuliert werden:

$$T_\pi^z(x,y) \leq T_{\text{C-Atom}}^z(x,y) < T_{\pi^*}^z(x,y) \tag{3.19}$$

für alle (x,y).

ψ_1 ist also diffuser, ψ_2 dagegen komprimierter als die GO-Gruppe ($2p_z$-Orbital) des dem Aufpunkt (x,y) nächst benachbarten C-Atoms. (Das Gleichheitszeichen gilt für die Symmetrieebene senkrecht zur C–C-Kernverbindungslinie.) Die Gültigkeit der ersten Ungleichung in (3.19) wird für beliebige konjugierte Moleküle ohne Heteroatome erwartet.

Für SCF-LCGO-π-MO's mit *flexibler Basis* lassen sich Ungleichungen, welche die Diffuseness oder Komprimiertheit verschiedener π-MO's verknüpfen, nicht mehr formulieren (numerische Ergebnisse sind in Abschnitt 5.6 gegeben), wohl aber Implikationen der speziellen Wahl der GO-Aufpunkte (3.6), z.B. für *Äthylen*:

$$\max\{T_\pi^z(\rho_B)\} = T_\pi^z(x_B,y_B) \tag{3.20}$$

für kartesische GO's, erhalten aus (3.19): Betrachtet man die lokale Komprimiertheit T_π^z in allen Punkten (x,y) mit Abstand $\rho_B = \frac{1}{2}$ C–C-Bindungslänge von einem der C-Atome, so ist die

Bindungsmitte (x_B, y_B) der Punkt mit maximalen T_π^z.

Die endliche Zahl der GO's impliziert für große Abstände $\rho = \sqrt{(x-x_k)^2 + (y-y_k)^2}$ vom nächst benachbarten Kern k:

$$\lim_{\rho \to \infty} T_i^z(x,y) = \frac{3}{2} \alpha_{min} = \text{const.} > 0, \qquad (3.21)$$

abhängig allein vom kleinsten GO-Exponenten α_{min} und daher unabhängig von i und (x,y) (als läge eine primitive GO-Basis vor).

Beweisskizze: Die Ungleichungen dieses Abschnitts für T^z sind anschaulich leicht zu verstehen, wenn man T_i^z als Komprimiertheit deutet und beachtet, daß im Beitrag einer GO-Gruppe zu $\psi_i(x,y,z)$ mit zunehmendem Abstand $|\vec{r} - \vec{r}_p|$ immer stärker das GO mit der größten Reichweite dominiert. Die strengen Beweise erfordern umfangreiche Rechnungen; die Formeln des Abschnitts 4.1. führen auf die Form

$$\sum_i \sum_j \sum_k \sum_l S_{ijkl} > 0,$$

wobei die Summanden S_{ijkl} zu Teilsummen > 0 zusammengefaßt werden können (Permutationen über die Indices).

Die für kartesische GO's bewiesenen Ungleichungen gelten auch für Lobe-Funktionen mit hinreichend kleiner lobe-separation d; denn es ist:

$$\lim_{d \to 0} f_{Lobe\text{-}GO} = f_{kart.GO} \qquad (3.22)$$

(vgl. Whitten, 1966).

3.5. Implikationen für das drei- und zweidimensionale Potential

Der vereinfachte Produktansatz (2.12) ≡ (3.7) ist ein Separationsansatz für die Schrödingergleichung(2.1)mit einem Potential der Form $V(x,y,z) = V_2(x,y) + V_1(z)$ (vgl. Kuhn, 1956). Sind nun ab-initio-SCF-π-Orbitale der Form (3.7) gegeben, so folgt für das in Kapitel 2.4 definierte dreidimensionale Potential $\bar{V}_i$ nach (2.35)

$$\bar{V}_i(x,y,z) = \bar{U}_i(x,y) + \bar{V}(z), \tag{3.23}$$

wobei $\bar{U}_i(x,y)$ das zweidimensionale Potential (2.40) ist und für $\bar{V}(z)$ gilt

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)/f \tag{3.24}$$

unabhängig von i. Multiplikation von (3.24) mit f^2 und Integration zeigt, daß der kinetische Beitrag $T = -\frac{1}{2}\int f\nabla^2 f\, dz$ zum zweidimensionalen Potential durch den Beitrag von $\bar{V}(z)$ exakt kompensiert wird.

Die spezielle Form der Funktion f(z) aus ab-initio-SCF-π-Orbitalen mit einer *primitiven* kartesischen GO-Basis, vgl. (3.8), impliziert ein *Parabelpotential*

$$\bar{V}(z) = 2\alpha^2 z^2 - 3\alpha. \tag{3.25}$$

Die spezielle Wahl (3.6) der GO-Aufpunkte impliziert z.B. für *Äthylen*: Das Potential über der C–C-Bindungsmitte ist minimal im Sinne von

$$\min\{\bar{V}_\pi(\rho_B,z)\} = \bar{V}_\pi(x_B,y_B,z) \quad (-\infty < z < \infty), \tag{3.26}$$

(vgl. (3.20)), erhalten aus (4.16) für eine primitive GO-Basis. Für eine *kontrahierte* GO-Basis gilt

$$\bar{V}_\pi(x_B,y_B,z) - \varepsilon_\pi = \bar{V}_{2p_z}(\rho_B,z) - \varepsilon_{2p_z}; \tag{3.27}$$

Das Potential in einem Punkt über der C–C-Bindungsmitte ist - bis auf eine additive Konstante - gleich dem Potential *eines* C-Atoms. Mit den ab-initio-SCF-ε-Werten für das C-Atom ^3P und für Äthylen mit Whitten's Lobe-GO-Basis, vgl. Tabelle 4, folgt

$$\bar{V}_\pi(x_B,y_B,z) > \bar{V}_{2p_z}(\rho_B,z). \tag{3.28}$$

Das bedeutet: $\bar{V}_\pi$ läßt sich für ρ (Bindungsmitte) nicht als Superposition von Atompotentialen darstellen (die für ein wesentliches z-Intervall < 0 sind).

Eine *endliche*, sonst aber beliebig genaue kartesische GO-Basis impliziert für große Abstände $r = |\vec{r} - \vec{r}_k|$ vom nächst benachbarten Kern k

$$\lim_{r\to\infty} \bar{V}_1(\vec{r}) = +\infty, \tag{3.29}$$

erhalten aus (4.16) für positive fixierte und positive SCF-Koeffizienten (daher die Beschränkung auf $\psi_1(\vec{r})$). Mit (3.21) folgt weiter

$$\lim_{\rho\to\infty} \bar{U}_1(x,y) = +\infty. \tag{3.30}$$

Für U_i dagegen gilt, falls $V_i(\vec{r}) \to 0$ für $r \to \infty$, wegen (3.21)

$$\lim_{\rho \to \infty} U_i(x,y) = \frac{3}{2} \alpha_{min} > 0. \tag{3.31}$$

3.6. Diskussion

1) In diesem Kapitel wurde der - im Vergleich zu exakten HF-Lösungen - approximative Charakter der ab-initio-SCF-π-Orbitale herausgestellt. Er ist begründet im linearen Variationsansatz (3.1) und in der Wahl von Gaußfunktionen als Basisfunktionen.

Für eine "primitive" GO-Basis ist der vereinfachte Produktansatz der Elektronengasmethode streng erfüllt. Dieser in Abschnitt 3.2 bereits diskutierte Satz ist eine Folge der Faktorisierungseigenschaft der Gaußfunktion $\exp\{-x^2-y^2-z^2\}$ und impliziert "senkrechte" Knotenflächen der π-Orbitale. Das inkorrekte asymptotische Verhalten der - aus rein mathematischen Gründen gewählten - Gaußfunktionen spiegelt sich z.B. darin, daß das zweidimensionale Potential $\bar{U}(x,y)$ für eine beliebig genaue, doch endliche GO-Basis für großen Abstand ρ vom nächst benachbarten Kern positiv wird und für $\rho \to \infty$ über alle Grenzen wächst. Für eine primitive GO-Basis ist $\bar{V}(x,y,z) = \bar{U}(x,y) + \bar{V}(z)$, wobei $\bar{V}(z)$ ein Parabelpotential - das Potential des eindimensionalen harmonischen Oszillators - ist.

Auch ab-initio-SCF-π-Orbitale mit kontrahierter GO-Basis (Minimalbasis) sind zur Überprüfung des Postulates $f_i = f$ der Elektronengasmethode nicht geeignet; denn es besteht keine Flexibilität bezüglich f. Für die hochsymmetrischen Moleküle Äthylen und Benzol sind die ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitale sogar allein durch die Symmetrie- und Normierungsbedingungen

festgelegt, desgleichen z.B. das oberste besetzte π-Orbital von Pyrazin und die $1\pi^*$-Orbitale von Butadien und Pyridin (wegen zusätzlicher Orthogonalitätsforderung). - Einige größere Moleküle wurden bisher nur mit kontrahierter GO-Basis berechnet, z.B. Azulen mit der großen kontrahierten Whitten-Lobe-GO-Basis (Reduktion der Dimension des Säkularproblems). Die Rechenzeit für die Berechnung der Grundgrößen der Elektronengasmethode aus den ab-initio-SCF-LCGO-Ergebnissen ist dagegen unabhängig vom Grad der Basiskontraktion.

2) Die Aufgabe, die Schrödingergleichung (2.1) zu lösen, führt mit dem linearen Variationsansatz (3.1), der für die ab-initio-Rechnungen charakteristisch ist, zu approximativen Lösungen, die exakt Eigenfunktionen des Operators

$$\overline{\mathcal{H}} = \Pi \mathcal{H} \Pi \text{ mit dem Projektor } \Pi = \sum_{i=1}^{M} |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

sind (Epstein, 1974); der Produktansatz (2.2) der Elektronengasmethode führt dagegen zu approximativen Lösungen, deren zweidimensionale Funktionen F_i Eigenfunktionen des Operators $\mathcal{E} = \int dz\, f \mathcal{H} f$ sind, vgl. (2.7). Aus der Existenz von $\overline{\mathcal{H}}$ und $\mathcal{E}$ folgt übrigens die Orthogonalität der approximativen Lösungen. Durch die Bezeichnung $\overline{V}$ für die nach Weg 2 berechneten Potentiale ist eine Verwandtschaft mit $\overline{\mathcal{H}}$ angedeutet.

3) Zur Charakterisierung von SCF-LCGO-π-Orbitalen ψ_i hochsymmetrischer Moleküle können bei spezieller GO-Basis die Quotienten Q_i von long-range zu short-range SCF-Koeffizienten geeignet sein: Peyerimhoff und Buenker (1970) verglichen für *Benzol* $Q_{i,split}$, das Verhältnis von long-range (1-komponentige GO-Gruppe) zu short-range (4-komponentige fixierte GO-Gruppe) SCF-Koeffizient für die π-Orbitale ψ_i ihrer SCF-Rechnung, mit $Q_{frozen} \equiv Q_{C-Atom}$ für die kontrahierte Basis.

In der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Q-Werte und damit ein um eine Größenordnung abweichendes Ergebnis erhalten:

	besetzte π-MO's				virtuelle π-MO's			
Benzol	ψ_1		ψ_2, ψ_3		ψ_4, ψ_5		ψ_6	
Q_{frozen}	0.465	=	0.465	=	0.465	=	0.465	
$Q_{i,split}$	0.329	<	0.499	<	1.560	<	3.261	

Beim Übergang von kontrahierter zu flexibler Basis erfahren also nicht die besetzten, wohl aber die virtuellen π-Orbitale eine starke Korrektur (sie werden deutlich diffuser). Dies steht im Einklang mit den $\langle z^2 \rangle$-Werten der Tabelle 3 und mit dem künstlichen Charakter der virtuellen Orbitale.

Das vorstehende Ergebnis war die Motivation für Abschnitt 3.4.

4) Virtuelle π-Orbitale und angeregte Zustände

Bei ab-initio-SCF-Rechnungen für den Grundzustand eines closed-shell Moleküls werden außer den N/2 besetzten Orbitalen $\{\psi_j\}$, welche das HF-Potential $\mathcal{V}$ definieren, virtuelle (d.h. im Grundzustand unbesetzte) Orbitale $\{\psi_v\}$ erhalten. Diese "regulären" virtuellen Orbitale (HF-Operator $\mathcal{F}$) sind wegen der extremen Basisabhängigkeit künstliche Lösungen ohne physikalische Relevanz: Eine kontrahierte valence-type-GO-Basis ergibt für das $1\pi^*$-MO von Äthylen $\langle z^2 \rangle$ = 1.75 at. Einh. (vgl. Tabelle 3), eine flexible Basis mit diffusen GO's dagegen $\langle z^2 \rangle$ = 244 at. Einh. (Dunning et al., 1969).

Epstein (1966) wies darauf hin, daß es viele HF-Operatoren mit den besetzten HF-Orbitalen $\{\phi_j\}$ als Eigenfunktionen gibt; Huzinaga et al. (1970, 1971) zeigten die "arbitrariness in virtual orbitals" und formulierten den hermiteschen modifizierten HF-Operator

$$\hat{\mathcal{F}} = \mathcal{F} + (1 - P)\Omega(1 - P),$$

wobei P der zur HF-Mannigfaltigkeit $\{\phi_j\}$ gehörende Projektionsoperator ist und Ω ein beliebiger hermitescher Operator, etwa ein Korrekturpotential derart, daß $\mathcal{V} + \Omega$ ein für das betrachtete virtuelle Orbital ϕ_v physikalisch sinnvolles Potential ist. Für den angeregten Singulett - bzw. Triplett-$(\pi\pi^*)$-Zustand von Äthylen folgt mit $\Omega = -(J_\pi - \mathcal{K}_\pi) \pm \mathcal{K}_\pi$ gerade das von Dunning et al. (1969) ad hoc formulierte Potential

$$\mathcal{V}_{\pi^*} = \mathcal{V} - (J_\pi - \mathcal{K}_\pi) \pm \mathcal{K}_\pi$$

für "improved virtual orbitals" ψ_{π^*} (wegen der symmetriebedingten Orthogonalität von π- und π^*-Orbital gilt hier $(1 - P)\Omega(1 - P)\psi_{\pi^*} = \Omega\psi_{\pi^*}$).

Diese "improved virtual orbitals" (HF-Operator $\hat{\mathcal{F}}$) sind - im Gegensatz zu den regulären virtuellen Orbitalen - geeignet zur Beschreibung angeregter Zustände in der frozen-core Approximation. Die erwähnte ab-initio-SCF-LCGO-Rechnung von Dunning et al. (1969) für Äthylen zeigt: Die Unterscheidung von Singulett- und Triplett-Zuständen, V und T, bei der Formulierung des Potentials $\mathcal{V}_{\pi^*}$ mit dem charakteristischen, repulsiven lokalen Potentialbeitrag

$$(\mathcal{K}_{\pi}\psi_{\pi^*})/\psi_{\pi^*} > 0$$

führt zu sehr diffusen Singulett-π^*-MO's

$$\langle\pi^*|z^2|\pi^*\rangle_V \;>>\; \langle\pi^*|z^2|\pi^*\rangle_T \;\approx\; \langle\pi|z^2|\pi\rangle_N .$$

Auch aus den Kontur-Diagrammen der Äthylen-Arbeit von Buenker et al. (1971) für restricted open-shell SCF-Rechnungen ist abzulesen, daß die Funktionen f_{π^*} für Singulett- bzw. Triplettzustand völlig verschieden sind mit sehr viel diffuserem $f_{\pi^*(V)}$ im Sinne der Definitionen (3.12) und (3.13).

Tanaka (1972) zeigte jedoch, daß im Rahmen der σ-π-Separation eine angemessene Beschreibung des Singulett(V)-Zustandes von Äthylen nicht möglich ist. In einer ab-initio-Rechnung mit Berücksichtigung der σ-π-Korrelation erhielt er eine valenzähnliche Diffuseness $\langle\pi^*|z^2|\pi^*\rangle_V \approx 7$ at.Einh. für das erste symme-

trieangepaßte natürliche π^*-Orbital (im Vergleich zu 42 at. Einh. nach der erwähnten restricted SCF-Rechnung von Dunning et al., 1969). Die große Abweichung vom Produktansatz der Elektronengasmethode ist somit durch die genauere ab-initio-Rechnung wieder aufgehoben. - Eine Analyse der natürlichen π-Orbitale von ab-initio-Rechnungen mit σ-π-Korrelation könnte zur Fundierung auch derjenigen Grundannahmen der Elektronengasmethode führen, welchen die ab-initio-SCF-Ergebnisse widersprechen.

Abschließend sei erwähnt, daß die nach der Elektronengasmethode berechneten virtuellen Funktionen $\{F_\nu(x,y), \nu > N_\pi/2\}$ vom "improved" Typ sind, da ein physikalisch realistisches Potential zugrunde liegt (das allerdings Singulett und Triplett nicht unterscheidet).

4. Entwicklung der Formeln. Rechenprogramme.

4.1. Formeln allein aus LCGO-π-Orbitalen

Vorbemerkungen:

α) Um den Formeln eine möglichst einfache und für alle LCGO-Varianten gültige Form zu geben, werden die LCGO-π-MO's - abweichend von Abschnitt 3.1 - wie folgt formuliert:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{L_\pi} c_{li}\, g_l(\vec{r}) \qquad (4.1)$$

wobei

$$g_l(\vec{r}) = \begin{cases} z\cdot\exp\{-\alpha_l(\vec{r}-\vec{r}_l)^2\} & \text{für kartesische Gaußfunktionen} \\ \exp\{-\alpha_l(\vec{r}-\vec{r}_l)^2\} & \text{für Lobe-Funktionen} \end{cases}$$

(Summation in (4.1) im Falle von Lobe-Funktionen nicht über Gaußfunktionen-Paare, sondern über die einzelnen "lobes").

β) Die benötigten Integrale sind vom Typ

$$\int_0^\infty x^u \exp\{-\alpha x^2\}dx = \frac{1}{2}\,\alpha^{-\frac{u+1}{2}}\,\Gamma\left(\frac{u+1}{2}\right) \qquad (u>-1,\ \alpha>0). \quad (4.2)$$

Anwendung auf $n_1^2\cdot\int g_1^2\, d\vec{r} = 1$ ergibt die Normierungsfaktoren

$$n_l = \begin{cases} 2^{7/4}\cdot\pi^{-3/4}\cdot\alpha_l^{5/4} & \text{für kartesische Gaußfunktionen} \\ (2\alpha_l/\pi)^{3/4} & \text{für Lobe-Funktionen} \end{cases} \qquad (4.3)$$

γ) Das Produkt zweier Gaußfunktionen ist - bis auf einen konstanten Faktor - wieder eine Gaußfunktion (Shavitt, 1963):

$$g_k g_l = n_{kl}\,\exp\{-\alpha_{kl}(\vec{r}-\vec{r}_{kl})^2\} \qquad (4.4)$$

wobei

$$\alpha_{kl} = \alpha_k + \alpha_l \ ,$$

$$x_{kl} = \frac{\alpha_k x_k + \alpha_l x_l}{\alpha_{kl}} \qquad (y_{kl},\ z_{kl} \text{ analog}) \ ,$$

$$n_{kl} = \exp\{-\frac{\alpha_k \alpha_l}{\alpha_{kl}}(\vec{r}_k - \vec{r}_l)^2\}$$

für reine Gaußfunktionen g_k, g_l.

In den folgenden Formeln werden weitere Abkürzungen benützt:

$$G_{ikl}(x,y) = c_{ki} c_{li} n_{kl} \exp\{-\alpha_{kl}[(x-x_{kl})^2 + (y-y_{kl})^2]\}, \quad (4.5)$$

$$I_{kl}^{(a)} = \int_{-\infty}^{+\infty} z^a \exp\{-\alpha_{kl} z^2\} dz, \text{ berechnet nach (4.2):}$$

$$I_{kl}^{(o)} = \sqrt{\pi}\alpha_{kl}^{-1/2}, \quad I_{kl}^{(2)} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\alpha_{kl}^{-3/2}, \quad (4.6)$$

$$I_{kl}^{(4)} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}\alpha_{kl}^{-5/2}$$

sowie

$$I_{kl} = \begin{cases} I_{kl}^{(2)} & \text{für kartesische Gaußfunktionen} \\ I_{kl}^{(o)} & \text{für Lobe-Funktionen} \end{cases} . \quad (4.7)$$

Formeln:

1) Funktionen $F_i(x,y)$ und $f_i(x,y,z)$:

$$F_i^2(x,y) = \int \psi_i^2(x,y,z)\,dz = \sum_k \sum_l I_{kl}\, G_{ikl}(x,y) \quad (4.8)$$

und

$$f_i^2(x,y,z) = \frac{\psi_i^2(x,y,z)}{F_i^2(x,y)} \quad (4.9)$$

mit ψ_i aus (4.1) und F_i^2 aus (4.8).

2) Komprimiertheit $T_i^z(x,y)$:

Nach der Umformung (partielle Integration)

$$T_i^z(x,y) = -\frac{1}{2}\int f_i \frac{\partial^2}{\partial z^2} f_i dz = \frac{1}{2F_i^2}\int (\frac{\partial}{\partial z}\psi_i)^2 dz \qquad (4.10)$$

folgt

$$T_i^z(x,y) = \frac{2}{F_i^2}\sum_k \sum_l \alpha_k \alpha_l \hat{I}_{kl} G_{ikl}(x,y), \qquad (4.11)$$

wobei

$$\hat{I}_{kl} = \begin{cases} I_{kl}^{(4)} & \text{für kartesische Gaußfunktionen} \\ I_{kl}^{(2)} + (z_{kl}-z_k)(z_{kl}-z_l) I_{kl}^{(0)} & \text{für Lobe-Funktionen.} \end{cases}$$

3) π-Orbital-Erwartungswerte (vgl. Abschnitt 3.3):

$$\langle z^2 \rangle_i = \underbrace{\sum_k \sum_l c_{ki} c_{li} n_{kl} \{I_{kl}^{(0)}\}^2 I_{kl}}_{\text{Normierungsintegral } \int \psi_i^2 \, d\vec{r} = 1} * \hat{I}_{kl} \qquad (4.12)$$

mit

$$\hat{I}_{kl} = \begin{cases} \frac{3}{2} \alpha_{kl}^{-1} & \text{für kartesische Gaußfunktionen} \\ \frac{1}{2} \alpha_{kl}^{-1} + z_{kl}^2 & \text{für Lobe-Funktionen.} \end{cases}$$

$-\frac{1}{2}\langle \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rangle_i$ = Zähler von (4.11) für T_i^z, wobei der x,y-abhängige Faktor in (4.5) ersetzt ist durch $\{I_{kl}^{(0)}\}^2$ (gültig für kartesische Gaußfunktionen und Lobe-Funktionen). (4.13)

4) Kinetischer Beitrag $T_i(x,y)$ zum zweidimensionalen Potential:

Nach der Umformung

$$T_i^x(x,y) \equiv -\frac{1}{2}\int f_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} f_i \, dz = -\frac{1}{2F_i^2}\left[\int \psi_i \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_i dz - F_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} F_i\right]$$

$$= \frac{1}{2F_i^2}\left[\int (\frac{\partial}{\partial x}\psi_i)^2 dz - (\int \psi_i \frac{\partial}{\partial x}\psi_i dz)^2\right], \qquad (4.14)$$

in welcher Differentiation und Integration sowohl von ψ^2 als auch von $(\psi\frac{\partial}{\partial x}\psi)$ vertauscht werden, folgt

$$T_i^x(x,y) = \frac{2}{F_i^2}\sum_k\sum_l \alpha_k\alpha_l \, I_{kl}(x-x_k)(x-x_l)G_{ikl}(x,y)$$

$$-\frac{2}{F_i^4}\{\sum_k\sum_l \alpha_k \, I_{kl}(x-x_k)\, G_{ikl}(x,y)\}^2 \qquad (4.15)$$

($T_i^y(x,y)$ analog; $T_i^z(x,y)$ siehe (4.10) und (4.11)).

5) Dreidimensionale Potentiale $\overline{V}_i(\vec{r})$:

$$\overline{V}_i(\vec{r}) \equiv \frac{1}{2}(\nabla^2\psi_i)/\psi_i + \varepsilon_i$$

$$= \frac{1}{\psi_i}\sum_k \alpha_k[2\alpha_k(\vec{r}-\vec{r}_k)^2 - \binom{5}{3}]c_{ki}g_k(\vec{r}) + \varepsilon_i \qquad (4.16)$$

für $\left\{\begin{array}{l}\text{kartesische Gaußfunktionen}\\ \text{Lobe-Funktionen}\end{array}\right\}$.

6) Zweidimensionale Potentiale $\overline{U}_i(x,y)$:

Multiplikation von $\overline{V}_i$ aus (4.16) mit f_i^2 und Integration über z führt zum Potentialbeitrag

$$\overline{u}_i(x,y) \equiv \int f_i^2 V_i dz = -T_i^z(x,y) + \varepsilon_i \qquad (4.17)$$

$$+ \frac{2}{F_i^2} \sum_k \sum_l \alpha_k[\alpha_k((x-x_k)^2 + (y-y_k)^2-1]I_{kl}G_{ikl}(x,y).$$

Addition des kinetischen Beitrags $T_i(x,y) = -\frac{1}{2}\int f_i \nabla^2 f_i dz$ zu (4.17) ergibt denselben Ausdruck für das zweidimensionale Potential, der auch direkt durch Differentiation von $F_i(x,y)$ nach der Umformung (4.14) erhalten wird:

$$\overline{U}_i(x,y) = T_i^x(x,y) + T_i^y(x,y) + \varepsilon_i \qquad (4.18)$$

$$+\frac{2}{F_i^2} \sum_k \sum_l \alpha_k[\alpha_k((x-x_k)^2 + (y-y_k)^2-1]I_{kl}G_{ikl}(x,y).$$

7) Potentialmittelung:

Im Kapitel Numerische Ergebnisse I wird das gemittelte zweidimensionale Potential nach

$$\overline{U}(x,y) = (\sum_i F_i^2 \overline{U}_i(x,y))/\sum_i F_i^2 \qquad (4.19)$$

berechnet (U(x,y) entsprechend). (4.19) weicht von der Vorschrift des Abschnitts 2.4 darin ab, daß der kinetische Beitrag T(x,y) nicht mit der gemittelten Funktion f aus (2.32) berechnet wird, sondern als gewogenes Mittel der $T_i(x,y)$:

$$\Gamma(x,y) = (\sum_i F_i^2 T_i)/\sum_i F_i^2 .$$

Ein geeignetes Maß für die Abweichung vom Mittelwert $\overline{U}(x,y)$ ist

$$\Delta = (\sum_i F_i^2 |\overline{U}-\overline{U}_i|^2)/\sum_i F_i^2 ;$$

denn $\overline{U}$ ist durch (4.19) so definiert, daß Δ = Minimum. In Kapitel 5 wird jedoch der Ausdruck

$$\overline{|\overline{U}-\overline{U}_i|} = (\sum_i F_i^2 |\overline{U}-\overline{U}_i|)/\sum_i F_i^2 \qquad (4.20a)$$

berechnet ($\overline{|U-U_i|}$ entsprechend). (4.20a) charakterisiert die Abweichung vom Postulat $\overline{U}_i = \overline{U}$ der zweidimensionalen Elektronengasmethode. Die Güte der ab-initio-SCF-Ergebnisse sei charakterisiert durch

$$\overline{|U_i-\overline{U}_i|} = (\sum_i F_i^2 |U_i-\overline{U}_i|)/\sum_i F_i^2 . \qquad (4.20b)$$

(4.20b) verschwindet für exakte HF-Orbitale.

4.2.Dreidimensionales Potential aus LCGO-σ- und π-Orbitalen und numerische Integration zum zweidimensionalen Potential

Die Berechnung des dreidimensionalen Potentials $V(\vec{r})$ mit Coulomb- und Austauschpotential (2.28) erfolgt analytisch (Boys, 1950)*, die Integration zum zweidimensionalen Potentialbeitrag $u_i(x,y)$ numerisch:

$$V_i(\vec{r}) = -\sum_{k=1}^{K} \frac{Z_k}{r_{1k}} + \underbrace{C(\vec{r}) - A_i(\vec{r})}_{\text{analytisch}} \tag{4.21}$$

$$U_i(x,y) = T_i(x,y) + \underbrace{\int f_i^2 V_i \, dz}_{\text{numerisch}}. \tag{4.22}$$

1) Analytische Berechnung des Coulomb- und Austauschpotentials für Lobe-Funktionen:

Coulombpotential: $$C(1) = 2\sum_{j=1}^{N/2} I_{jj}(1) \tag{4.23}$$

Austauschpotential: $$A_i(1) = \frac{1}{\psi_i(1)} \sum_{j=1}^{N/2} \psi_j(1) I_{ij}(1), \tag{4.24}$$

wobei $$I_{ij}(1) = \int \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2)\, \psi_j(2) d\vec{r}_2$$

$$= \sum_{k}^{L} \sum_{l}^{L} c_{ki} c_{lj} \int \frac{1}{r_{12}} g_k(2) g_l(2) d\vec{r}_2$$

---

*Zur Berechnung des Potentials einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung ($g_k \cdot g_l$ ist wegen (4.4) für Lobe-Funktionen kugelsymmetrisch) siehe z.B. Slater, 1960a.

$$= 2\pi \sum_{k}^{L} \sum_{l}^{L} c_{ki} c_{lj} n_{kl} \alpha_{kl}^{-1} \hat{F}(\alpha_{kl}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{kl})^2) \qquad (4.25)$$

mit dem Fehlerintegral

$$\hat{F}(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \operatorname{erf}(\sqrt{t}) \qquad (4.26)$$

und der error function

$$\operatorname{erf}(\sqrt{t}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} e^{-r^2} \, dr$$

für $t = \alpha_{kl}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{kl})^2$ (L ist die Zahl der reinen Gaußfunktionen g_l für die π- und σ-Orbitale).

$\operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_{kl}}|\vec{r}_1 - \vec{r}_{kl}|)$ ist invariant gegenüber Vertauschung von k und l, da α_{kl} und $\vec{r}_{kl}$ diese Eigenschaft haben; die Zahl der für das Potential in jedem Punkt (x_1, y_1, z_1) zu berechnenden Fehlerintegrale (4.26) ist daher

$$\binom{L+1}{2}. \qquad (4.27)$$

2) Numerische Integration über z zum zweidimensionalen Potential:

Begründung der Wahl eines numerischen Integrationsverfahrens:

Die rein analytische Berechnung des zweidimensionalen Potentials

$$U_i(x_1, y_1) = T_i(x_1, y_1) + \frac{1}{F_i^2} \left\{ - \sum_{k=1}^{K} \int \psi_i^2(1) \frac{Z_k}{r_{1k}} \, dz_1 \right. \qquad (4.28)$$

$$+\sum_{j=1}^{N/2}\left[2\iint\psi_i^2(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_j^2(2)d\vec{r}_2dz_1-\iint\psi_i(1)\psi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(2)\psi_j(2)d\vec{r}_2dz_1\right]\Bigg\}$$

(erhalten durch Einsetzen von (4.21) in (4.22)) würde nach Entwicklung in Gaußfunktionen g_1 die Berechnung der Integrale

$$\iint g_k(1)g_l(1)\frac{1}{r_{12}}g_{k'}(2)g_{l'}(2)d\vec{r}_2dz_1,$$

erfordern, deren Zahl für *jeden* Punkt (x_1,y_1) von der gleichen Größenordnung ist wie die Zahl der

$$\left(\binom{L+1}{2}+1\right)$$

Integrale $\iint g_k(1)g_l(1)\frac{1}{r_{12}}g_{k'}(2)g_{l'}(2)d\vec{r}_2d\vec{r}_1$ für die gesamte ab-initio-Rechnung!

Die gemischt analytisch-numerische Berechnung von (4.28) - analytische Integration über $\vec{r}_2$, numerische Integration über z mit $\hat{N}$ Stützstellen - dagegen erfordert $\hat{N}$ Potentiale (4.21), also

$$\hat{N}\cdot\{\binom{L+1}{2}\}\text{ Fehler-Integrale für jeden Punkt }(x_1,y_1). \quad (4.29)$$

Daher entfiel die Aufgabe, die 1- und 2-Elektronen-Integrale für (4.28) zu lösen; stattdessen mußte ein für (4.22) allgemein anwendbares numerisches Integrationsverfahren ausgearbeitet werden.

Die numerische Integration über z*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^2 V \, dz = 2 \int_{0}^{\infty} \mathcal{V}(z) \, dz \equiv 2I \tag{4.30}$$

zum zweidimensionalen Potentialbeitrag $\bar{u}(x_1,y_1)$ wurde nach Gauß-Laguerre ausgeführt: Für Polynome h(z) vom Grade $\leq 2\hat{N}-1$ gilt

$$\int_{0}^{\infty} e^{-z} h(z) dz = \sum_{\nu=1}^{\hat{N}} w_\nu e^{-z_\nu} h(z_\nu) \tag{4.31}$$

mit den Nullstellen** des Laguerre'schen Polynoms vom Grade $\hat{N}$ als Stützstellen (Abszissen) z_ν. Für den Spezialfall $2p_z$-Orbital des H-Atoms:

$$\psi(0,0,z) = \text{const. } z \exp\{-z/2\}, \quad V(0,0,z) = -\frac{1}{|z|}$$

liefert die numerische Integration (4.31) bereits für $\hat{N} \geq 1$ den exakten Wert.

Damit die Stützstellen das gesamte für die Integration (4.30) wesentliche Intervall geeignet überdecken, wird eine lineare Koordinatentransformation mit dem *Verzerrungsparameter* P eingeführt:

$$I = P \int_{0}^{\infty} \mathcal{V}(Pz) \, dz \approx \sum_{\nu=1}^{\hat{N}} P w_\nu \mathcal{V}(P z_\nu). \tag{4.32}$$

---

*Der Index i des π-Orbitals wird im folgenden unterdrückt.

**Die Abszissen z_ν und Gewichte w_ν sind in (Abramowitz et al., 1965) bis zum Grade $\hat{N}$=15 tabelliert, die z_ν und Produkte $w_\nu \cdot \exp\{-z_\nu\}$ bis $\hat{N}$=32 in (Krylov, 1962). (Die Gewichte w_ν sind dort anders definiert!)

P wird (im Falle von π-Systemen ohne Heteroatome) in einfacher Weise als monotone Funktion von ρ, dem Abstand des Aufpunktes (x_1,y_1) vom nächst benachbarten C-Kern vorgegeben:

$$0.09 \leq P(\rho) \leq 0.22, \tag{4.33}$$

wobei $P(\rho_1) \leq P(\rho_2)$ für $0 \leq \rho_1 \leq \rho_2$ (das P-Intervall ist endlich, da $f(x,y,z)$ unabhängig von ρ für $\rho \to \infty$). Mit dem Verzerrungsparameter (2.33) und der Stützstellenzahl

$$\hat{N} = \begin{cases} 20 \text{ für } \rho \leq 0.6 \\ 15 \text{ für } \rho > 0.6 \end{cases} \tag{4.34}$$

wurden Ergebnisse mit einem relativen Fehler von

$$\Delta I/I \leq 0.1\% \tag{4.35}$$

erhalten.

Diese Abschätzung des Integrationsfehlers (von Integrationen über Singularitäten des Potentials sei abgesehen) wird wie folgt begründet:

1. Die Berechnung von Integralen I sowohl mit $\hat{N}$=20 als auch mit $\hat{N}$=15 mit demselben P(ρ) ergab relative Abweichungen von maximal 0.3% (ρ=0);
2. Parallel zu jedem I wurden mit denselben Parametern P(ρ) und $\hat{N}$ die Integrale

$$\int_0^\infty f^2\overline{V}\, dz \quad \text{und} \quad 2\int_0^\infty f^2\, dz$$

numerisch berechnet und mit den analytisch erhaltenen Er-

gebnissen (4.17) bez. 1 (Normierungsintegral) verglichen. Die erhaltene Übereinstimmung auf mindestens 5 Stellen für beide Integrale wird als Fehlerabschätzung auch für I betrachtet, und zwar

a) für diejenigen Punkte (x,y), für welche $V(z) \tilde{\approx} \overline{V}(z)$ gut erfüllt ist (für strenge HF-Lösungen würde exakt gelten $V = \overline{V}$), und

b) für $\rho \to \infty$: hier ist zwar $\overline{V}(z) \tilde{\approx} V(z)$ nicht mehr erfüllt, doch V und $\overline{V}$ werden in dem für die Integration über z wichtigen endlichen Intervall unabhängig von z.

Die gemischt analytisch-numerische Integration ist offenbar eine geeignete Methode zur Berechnung von U(x,y). Die Wahl der Parameter (4.33) und (4.34) sichert die hohe Genauigkeit (4.35), ohne die Zahl der Stützstellen unnötig groß vorzugeben. Wie hoch der erforderliche Rechenaufwand dennoch ist - insbesondere im Vergleich zu $\overline{U}(x,y)$ -, zeigt (4.29).

4.3. Kurzbeschreibung der Rechenprogramme

Zur Berechnung der Funktionen ψ,f,F, der Potentiale T,$\overline{V}$, V,$\overline{U}$,U und der Erwartungswerte $\langle z^2 \rangle$, $\langle \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rangle$ nach den Formeln der Abschnitte 4.1 und 4.2 wurden zwei FORTRAN-IV-Programme, UDIFF und UINT, geschrieben mit je etwa 17 000 Wörtern bei 12-stelliger Mantisse für Zahlen vom Typ REAL (TR4-Rechner).

UDIFF berechnet $\overline{U}_i$ nach (4.18) aus den ab-initio-π-Orbitalen, wahlweise für kartesische Gaußfunktionen oder Lobe-Funktionen: Ergebnisse sind F_i, T_i^x, T_i^y, T_i^z, T_i, $\overline{U}_i$ und das nach (4.19) gemittelte Potential $\overline{U}$ in allen Punkten (x_ν, y_ν) eines zweidimensionalen Rasters. Maximal 50 Gaußfunktionen vom π-Typ und 10 π-Orbitale können eingegeben werden (ausreichend für die Naphthalin- und Azulen-ab-initio-SCF-π-Orbitale von Buenker und Peyerimhoff, 1969). Auch die π-Orbital-Erwartungswerte $\langle z^2 \rangle$ und $\langle \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rangle$ wurden - nach Ergänzung weniger statements - mit UDIFF berechnet.

UINT berechnet den Potentialbeitrag u_i nach (4.21) und (4.22) aus den σ- und π-Orbitalen für Lobe-Funktionen: Ergebnisse sind ψ_i, f_i^2, das Coulombpotential C, die Austauschpotentiale A_i und die Potentiale V_i in allen Punkten (x_ν, y_ν, z_ν) eines dreidimensionalen Rasters und - nach numerischer Integration (4.30) - u_i für die Rasterpunkte (x_ν, y_ν). Maximal 180 Lobe-Funktionen und 24 Orbitale können eingegeben werden (ausreichend für die Benzol-ab-initio-SCF-LCGO-Orbitale von Peyerimhoff und Buenker, 1970).

Beiden Programmen gemeinsam sind:

1) Summen über Gaußorbitale - die Summation über die GO-lobes sind analytisch so weit wie möglich vereinfacht -,
2) die Berechnung der Norm für alle ab-initio-SCF-Orbitale - zur Kontrolle der eingelesenen Moleküldaten, Basisparameter und SCF-Koeffizienten sowie vorbereitender Rechnungen - und
3) die Berechnung aller Ergebnisse für den Punkt (x_ν, y_ν) nach Vorgabe der (eingelesenen oder vom Programm berechneten) Koordinaten x_ν, y_ν.

Diese einfache Programmstruktur und der Verzicht auf externe Speicher erlauben für UDIFF die Speicherung der Konstanten (x_{kl}), (y_{kl}), $(I_{kl} \cdot n_{kl})$ und $(\alpha_k \alpha_l \cdot \hat{I}_{kl} \cdot n_{kl})$ in $L^\pi * L^\pi$-arrays, wobei beachtet wurde, daß die erstgenannten arrays symmetrisch sind; erfordern für UINT für jeden Punkt (x_ν, y_ν) neu die Berechnung der Konstanten (x_{kl}), (y_{kl}), (n_{kl}) - dieser Rechenaufwand ist jedoch vernachlässigbar gegenüber demjenigen für die große Zahl* der Fehlerintegrale $\hat{F}$.

Die Rechenzeiten (TR4 on-line) charakterisiert folgende Zusammenstellung für ab-initio-SCF-Ergebnisse mit Whitten's Lobe-GO-Basis:

---

*Auf die Verwendung eines Spezialprogramms zur Berechnung einer sehr großen Zahl Fehlerintegrale wurde verzichtet; die Reihenfolge der Summanden blieb bei 12-stelliger Rechengenauigkeit unbeachtet.

Rechenzeit pro Punkt (x_j, y_j)	Äthylen	Butadien
UDIFF	0.9 sec	1.6 sec
UINT ($\hat{N}$=20)	5 min	24 min

Anhang: Das Programm von Seelig zur numerischen Lösung der zweidimensionalen Schrödingergleichung (Seelig, 1965) wurde ergänzt, so daß für das unendlich lange Polyen der Abb.10 unter Ausnutzung der zweizähligen Symmetrieachse Bandbreite und Energielücke berechnet werden konnten.

5. Numerische Ergebnisse I: Zweidimensionale Potentiale* aus *ab-initio*-SCF-LCGO-Orbitalen

5.1. C-Atom

Wesentliche Charakteristika der Funktionen F und f sowie der zweidimensionalen Potentiale U und $\hat{U}$ aus ab-initio-SCF-LCGO-Orbitalen sind bereits am einfachsten Beispiel $2p_z$-Orbital des C-Atoms zu erkennen (Abb.1 und 2, ausgehend von der SCF-Rechnung von Whitten (1966)).

Abb.2 zeigt das zweidimensionale Potential mit endlichem Minimum im Kern und die Beiträge der kinetischen Summanden mit der Eigenschaft

$$\{T^x + T^y\} << T^z \qquad (5.1)$$

für alle Abstände ρ vom Kern. (5.1) gilt auch für Moleküle, und zwar für T_i in allen Punkten (x,y) außerhalb des Bereiches nicht-senkrechter Knotenflächen von ψ_i, insbesondere also für $T_1(x,y)$; ferner kann die Gültigkeit von (5.1) für T(x,y) - berechnet aus einer nach (2.32) gemittelten Funktion f - für alle Punkte (x,y) erwartet werden.

Die Abb.1 und 2 zeigen ferner die folgenden - bereits in Kapitel 3 formulierten - Besonderheiten (Artefakte), welche ein endlicher GO-Basissatz impliziert: Für große Abstände ρ

*Die zweidimensionalen Potentiale $\bar{U}_i$, vgl. (2.40) und (4.18), werden im folgenden mit $\hat{U}_i$ bezeichnet.

vom Kern wird $f(\rho,z)$ unabhängig von ρ (in Abb.1 ist das endliche z-Intervall für das ρ-abhängige Maximum der Funktion $f(z)$ eingezeichnet). Die Komprimiertheit T^z ist für $\rho \to \infty$ eine Konstante > 0, so daß für das zweidimensionale Potential U gilt: $U(\rho) \to T^z(\rho) > 0$; $\hat{U}(\rho)$ dagegen wächst - nach einem flachen relativen Minimum vor dem Nulldurchgang - für $\rho \to \infty$ über alle Grenzen (Abb.2).

Die sehr gute Übereinstimmung von U und $\hat{U}$ (außer für sehr große und sehr kleine ρ) spiegelt die Optimierung der GO-Parameter wider.

Anmerkung: Das zweidimensionale Potential $U(x,y)$ ist kreissymmetrisch formuliert: $U(\rho)$. In der Tat sind die - durch die Lobe-Funktionen bedingten - Abweichungen des dreidimensionalen lokalen Potentials $V(\vec{r})$ von der Kugelsymmetrie so klein, daß U im Rahmen der angegebenen Ziffernzahl (Abb.2) als kreissymmetrisch betrachtet werden kann. Für eine kartesische GO-Basis muß strenge Kugelsymmetrie $V(r)$ bzw. Kreissymmetrie $U(\rho)$ erwartet werden. Dies kann gezeigt werden durch Formulierung von $V(\vec{r})$ für den durch eine einzige Determinante dargestellten ^3P-Grundzustand des C-Atoms und Rückführung der zu lösenden Integrale auf die Form (4.25) durch Differentiation nach einem Parameter (Boys, 1950).

Abb.1: C-Atom
(a) $F(x,y)$ als Funktion von $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$
(b) $2p_z$-Orbital $\psi(\rho,z)$ und Funktion $f(\rho,z)$ in Abhängigkeit von z für spezielle ρ-Werte
ausgehend von der ab-initio-SCF-Rechnung von Whitten (1966) für C ^3P $1s^2 2s^2 2p^2$ mit einer (10s5p)-Lobe-GO-Basis.

(atomare Längeneinheit; Kernkoordinaten (0,0,0)).
In Abb.1(b) sind die Stützpunkte für die numerische Integration (4.32) durch × markiert (die Zeichnung bricht bei großen z-Werten zu früh ab).

Abb.2: C-Atom: Zweidimensionale Potentiale $\hat{U}$ und U sowie die kinetischen Beiträge $\{T^x + T^y\}$ und T^z als Funktion von ρ, ausgehend von derselben SCF-Rechnung wie in Abb.1. $U(\rho)$ ist nur für spezielle ρ-Werte eingezeichnet (×); zum Vergleich mit den tabellarisch dargestellten Molekülpotentialen sind einige $\hat{U}(\rho)$ und $U(\rho)$ auch numerisch angegeben ($U(\rho)$ unterstrichen).

Abb.3: Äthylen: Zweidimensionale Potentiale $\hat{U}(x,y)$ und $U(x,y)$ in speziellen Punkten (x,y) und Werte-Intervall von $T^z(x,y)$ in 10^{-12} erg, ausgehend von der ab-initio-SCF-Rechnung von Peyerimhoff (1968) mit der flexiblen Whitten-Lobe-GO-Basis C(10s5p|4s2p3π)/H(5s|1s). (In Klammern das über die Kreisbogen ρ = const. gemittelte Potential $\hat{U}(\rho)$.)

Abb.4: Äthylen: Zweidimensionale Potentiale $\hat{U}(x,y)$ und $U(x,y)$ in speziellen Punkten (x,y) und Werte-Intervall von $T^z(x,y)$ in 10^{-12} erg, ausgehend von der ab-initio-SCF-Rechnung von Preuß (1966b) mit einer flexiblen C(4s1p3π)/H(1s)-Lobe-GO-Basis.

Abb.1 (a) (b)

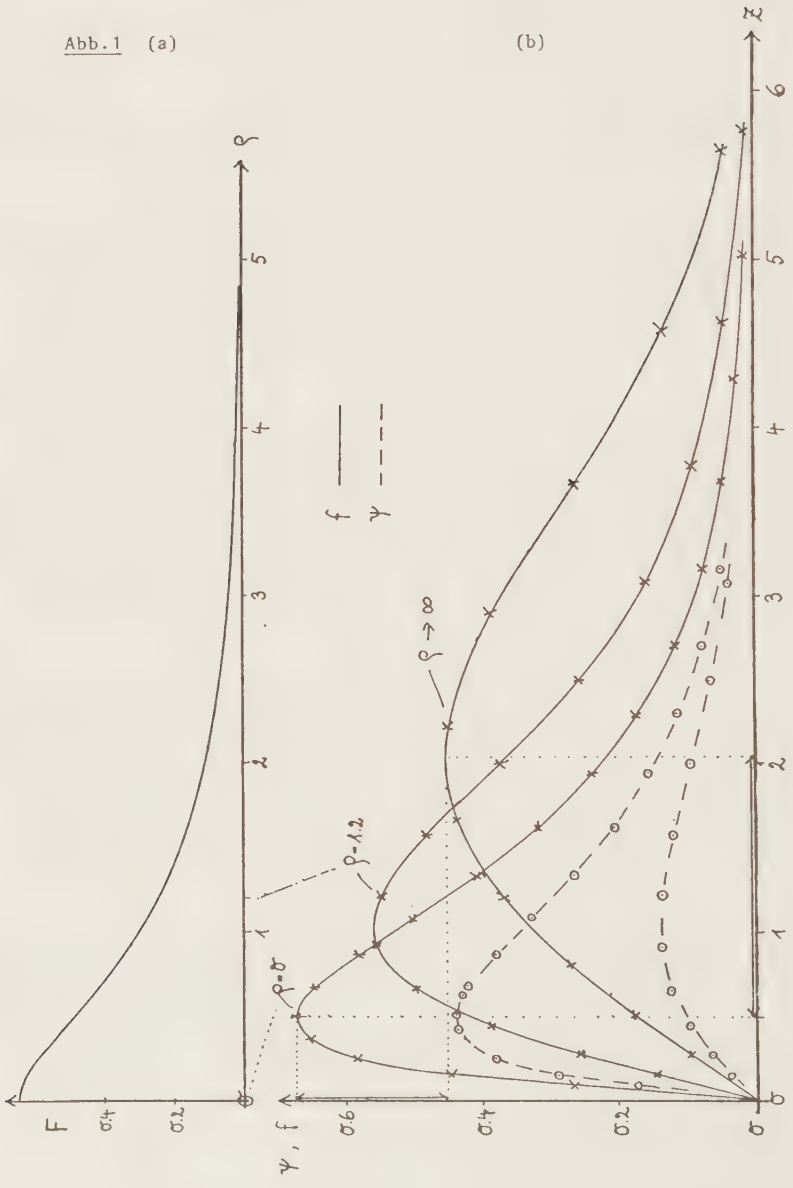
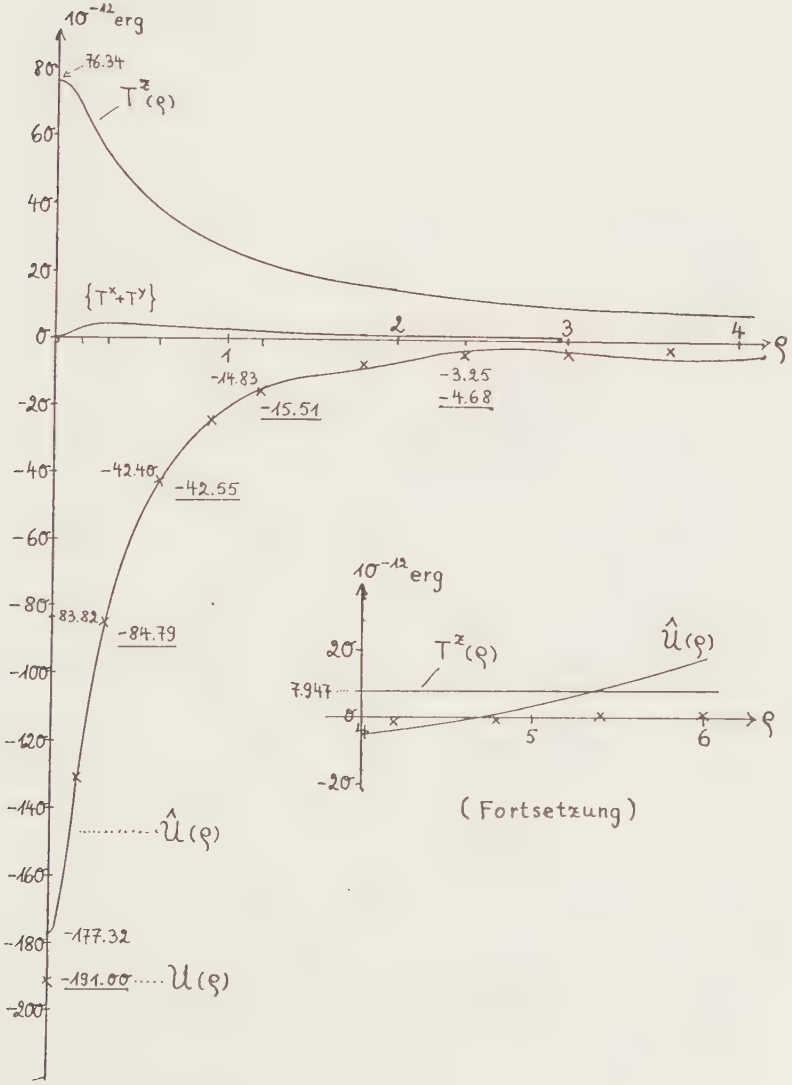


Abb. 2



(Fortsetzung)

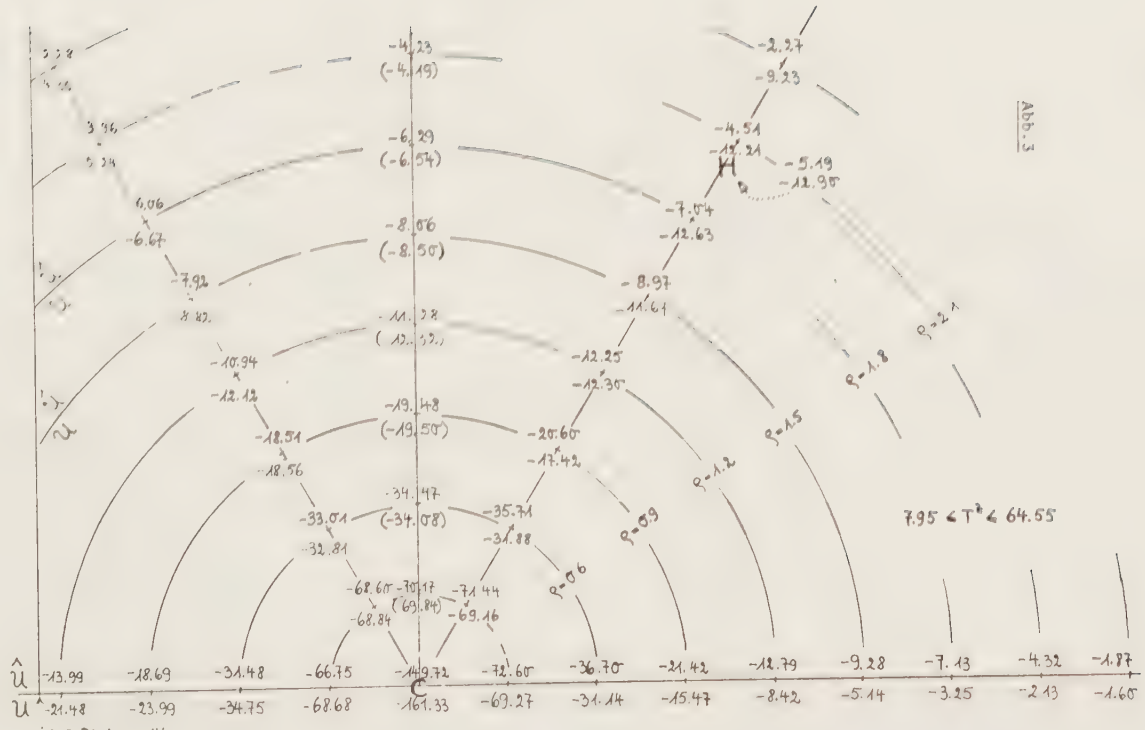

-4.23
(-4.19)
-6.29
(-6.54)
-8.06
(-8.50)
-19.48
(-19.50)
-34.47
(-34.08)
-2.27
-9.23
-4.51
-5.19
-12.90
-7.54
-12.63
-8.97
-11.61
-12.25
-12.30
-20.60
-17.42
-35.71
-31.88
-71.44
-69.16
-68.84
-68.60
-10.94
-12.12
-18.51
-18.56
-33.01
-32.81
6.06
-6.67
-7.92
3.36
3.24
ρ=2.1
ρ=1.8
ρ=1.5
ρ=1.2
ρ=0.9
ρ=0.6
7.95 ≤ T² ≤ 64.55
û
u
-13.99
-18.69
-31.48
-66.75
-149.72
-72.60
-36.70
-21.42
-12.79
-9.28
-7.13
-4.32
-1.87
-21.48
-23.99
-34.75
-68.68
-161.33
-69.27
-31.14
-15.47
-8.42
-5.14
-3.25
-2.13
-1.60
C-C-Bindungsmitte

Abb. 3

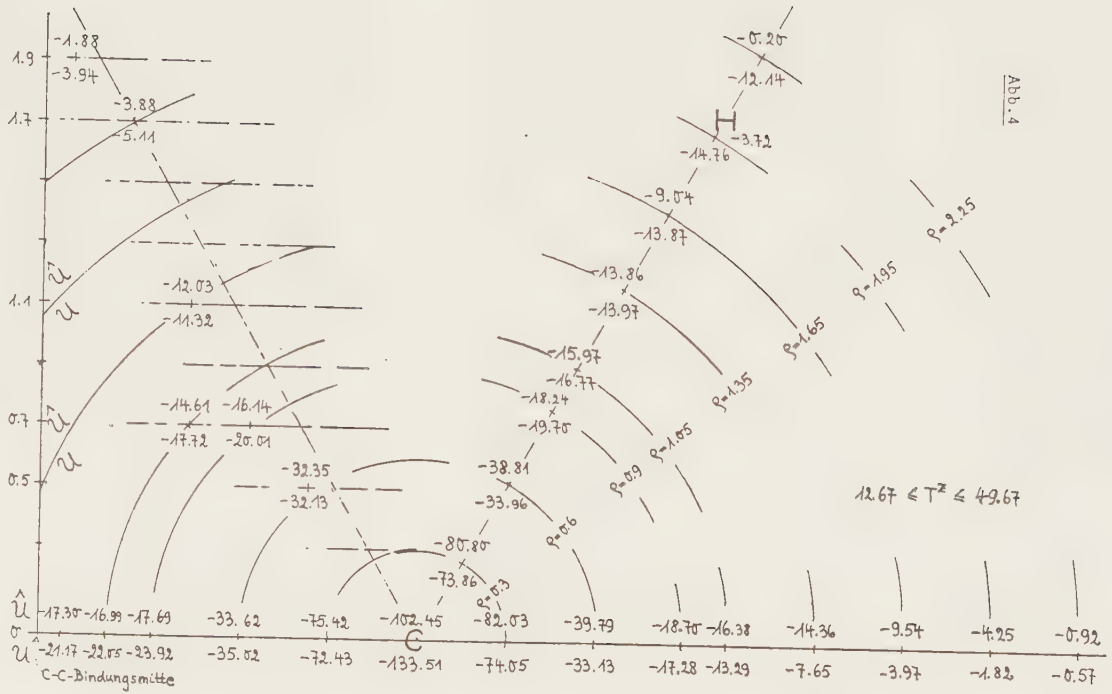

1.9
1.7
1.1
0.7
0.5
-1.88
-3.94
-3.88
-5.11
-12.03
-11.32
-14.61
-16.14
-17.72
-20.01
-32.35
-32.13
-38.81
-33.96
-80.85
-73.86
ρ=0.6
ρ=0.3
-0.25
-12.14
-3.72
-14.76
-9.07
-13.87
-13.86
-13.97
-15.97
-16.77
-18.24
-19.70
ρ=1.65
ρ=1.35
ρ=1.05
ρ=0.9
ρ=1.95
ρ=2.25
12.67 ≤ T^z ≤ 49.67
-17.30 -16.99 -17.69 -33.62 -75.42 -102.45 -82.03 -39.79 -18.70 -16.38 -14.36 -9.54 -4.25 -0.92
-21.17 -22.55 -23.92 -35.52 -72.43 -133.51 -74.05 -33.13 -17.28 -13.29 -7.65 -3.97 -1.82 -0.57
C-C-Bindungsmitte

Abb. 4

5.2. Äthylen

Die Abb.3 und 4 zeigen die zweidimensionalen Potentiale $\hat{U}$ und U in speziell gewählten Punkten (x_υ, y_υ), ausgehend von zwei ab-initio-SCF-LCGO-MO-Rechnungen verschiedener Genauigkeit für den Grundzustand des planaren Äthylens.

Die starke *Basisabhängigkeit* der zweidimensionalen ab-initio-Potentiale $\hat{U}$ und U ist deutlich zu erkennen (gleiche Flexibilität, doch unterschiedliche Größe der π-GO-Basis). Die SCF-Rechnung mit der Whitten-Lobe-GO-Basis ist die genauere (Abb.3). Das Fehlen von π-GO's mit sehr kleinem und sehr großem Exponenten in der SCF-Rechnung von Preuß (Abb.4) ist Ursache für den flacheren Verlauf von U und insbesondere von $\hat{U}$ in Nähe der C-Atome, ferner für $U(\rho) > 0$ (in den Abb.3 und 4 nicht sichtbar) bereits bei kleinerem Abstand ρ vom nächst benachbarten C-Kern und für den kleineren Wertebereich der Komprimiertheit $T^Z(x,y)$.

Die Übereinstimmung von $\hat{U}$ und U ist für beide SCF-Rechnungen weniger gut als in Abb.2 (C-Atom); denn die GO-Exponenten (und fixierten Koeffizienten) sind für Äthylen nicht optimiert, insbesondere ist aber eine Linearkombination von GO's mit Aufpunkten (3.6) für ein Molekülorbital eine weniger gute Approximation als für ein Atomorbital.

Wichtig ist die folgende, für beide Abb.3 und 4 gültige Charakterisierung des *Potentialverlaufes*. U ist besonders

negativ in der Nähe der C- und H-Kerne (Minima) und der C–C-Verbindungslinie (Sattelpunkt C-C-Bindungsmitte). $\hat{U}$ dagegen zeigt einen qualitativ anderen Verlauf: $\hat{U}$ ist besonders negativ in der Nähe der C-Kerne und auf einem großen Abschnitt der Verlängerung der C–C-Verbindungslinie über die C-Atome hinaus, während die Lage der H-Atome aus $\hat{U}$ nicht zu erkennen ist.

Approximatives Potential $\hat{U}(\rho)$: In Abb.3 ist ein über die Kreisbogen ρ = const. gemitteltes Potential $\hat{U}(\rho)$ in Klammern angegeben:

$$\hat{U}(\rho) = \left(\sum_{\kappa} F^2(\rho,\phi_\kappa)\ \hat{U}(\rho,\phi_\kappa)\right) / \sum_{\kappa} F^2(\rho,\phi_\kappa) \qquad (5.2)$$

(maximal 12 äquidistante Punkte κ in Polarkoordinaten; ρ ist der Abstand eines Punktes (x,y) vom eingezeichneten C-Kern). Mit $\hat{U}(\rho)$ ist eine einfache Konstruktionsvorschrift für ein approximatives zweidimensionales Äthylen-Potential $\hat{U}(x,y)$ gegeben:

$$\hat{U}(x,y) = \hat{U}(\rho) \qquad (5.3)$$

für alle Punkte (x,y) mit Abstand $\rho = \sqrt{(x-x_k)^2 + (y-y_k)^2}$ vom nächst benachbarten C-Kern. $\hat{U}(x,y)$ mit $\hat{U}(\rho)$ aus (5.2) hat die Eigenschaft: Für $\rho > \frac{1}{2}$ C–C-Bindungslänge wird $\hat{U}(x,y)$ in guter Näherung approximiert, und für $\rho < \frac{1}{2}$ C–C-Bindungslänge beschreibt $\hat{U}(x,y)$ die ϕ-Abhängigkeit des genaueren Potentials U(x,y) besser als $\hat{U}(x,y)$, abgesehen von einem kleinen Gebiet um die C–C-Bindungsmitte.

Das zweidimensionale Potential $\hat{U}$ des C-Atoms (Abb.2) ist dagegen kein geeignetes $\hat{U}(\rho)$ für Äthylen; denn ein Vergleich von $\hat{U}(\rho)$ in Abb.2 mit $\hat{U}(x,y)$ in Abb.3 ergibt

$$\hat{U}(x,y) > \hat{U}(\rho)_{C\text{-Atom}} \tag{5.4}$$

für alle Punkte (x,y) und zugehörigen Abstände ρ (die Voraussetzung für den Vergleich - gleiche Basisfunktionen - ist erfüllt).

5.3. trans-Butadien

t-Butadien ist das wichtigste der betrachteten Moleküle; denn es ist das am genauesten berechnete closed-shell-Molekül, welches die Postulate der Elektronengasmethode zu überprüfen gestattet (mindestens zwei im Grundzustand besetzte π-Orbitale ψ_i). Den ausgewerteten ab-initio-SCF-Ergebnissen liegt wie der genauen Äthylen-Rechnung (Abb.3) eine flexible Whitten-Lobe-GO-Basis zugrunde; die Zusammenfassung zu GO-Gruppen geht nur wenig über diejenige bei Äthylen hinaus, so daß die Potentiale beider Moleküle im Hinblick auf Transferierbarkeit verglichen werden können.

In Tabelle 1 sind die zweidimensionalen Potentiale U_i und $\hat{U}_i$ (i=1,2) sowie die nach (4.19) gemittelten zweidimensionalen Potentiale U und $\hat{U}$ für die in Abb.5 markierten Punkte (x_ν, y_ν) zusammengestellt. Zur Überprüfung des Postulates $U_i = U$ ($\hat{U}_i = \hat{U}$) sind die durch (4.20a) definierten Abweichungen $\overline{|U-U_i|}$ und $\overline{|\hat{U}-\hat{U}_i|}$ angegeben. Schließlich sind zur Beurteilung der Güte der SCF-Ergebnisse die nach (4.20b) berechneten Abweichungen $\overline{|U_i-\hat{U}_i|}$ in die Tabelle aufgenommen worden. Der Vergleich zeigt, daß das grundlegende Postulat der Elektronengasmethode sehr gut erfüllt ist.

Diese Analyse sei durch die folgende zusammenfassende Auswertung der Potentiale ergänzt:

1. Für viele Punkte (x_ν, y_ν) überlappen die Intervalle $[U_1, \hat{U}_1]$ und $[U_2, \hat{U}_2]$, welche für exakte HF-Orbitale auf je

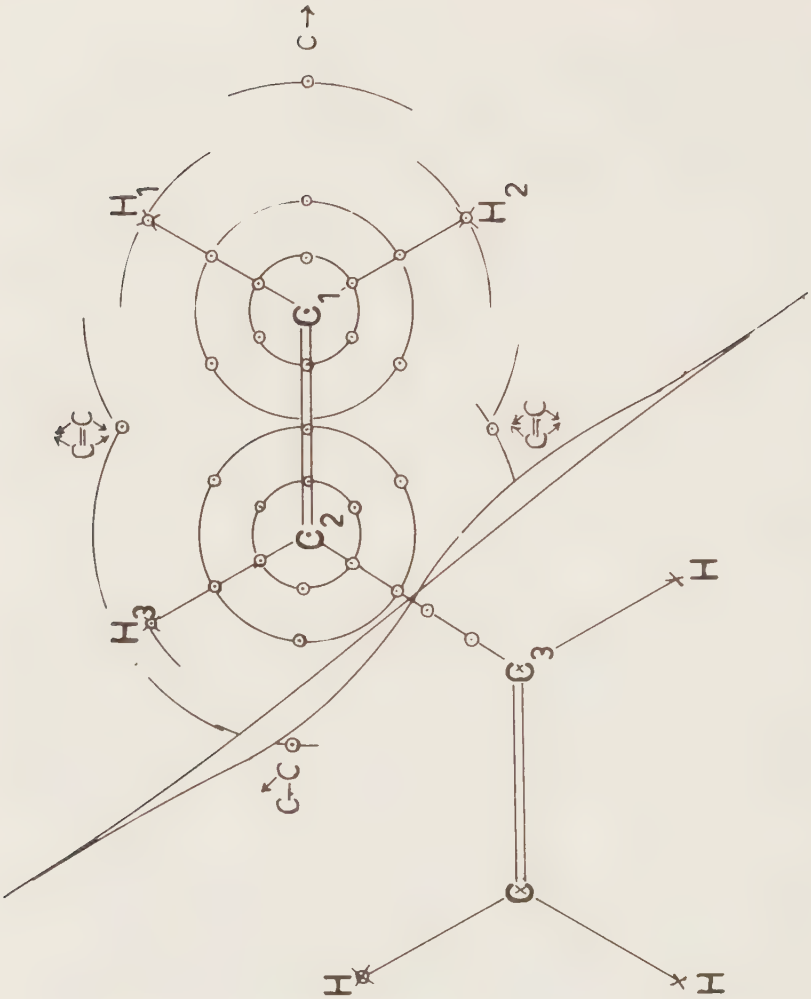


Abb.5: t-Butadien: Projektion der Knotenfläche des π-Orbitals ψ_2 auf die Molekülebene und Kennzeichnung der Punkte (x,y), für welche in Tabelle 1 die zweidimensionalen Potentiale angegeben sind, ausgehend von der ab-initio-SCF-Rechnung für den Grundzustand mit einer C(10s5p|3s2p)/H(5s|1s)-Whitten-Lobe-GO-Basis (Dumbacher, 1972).

Tabelle 1. t-Butadien: Zweidimensionale Potentiale (in 10^{-12} erg) für die in Abb.5 eingetragenen Punkte (x,y), ausgehend von den ab-initio-SCF-Ergebnissen mit einer flexiblen Whitten-Lobe-GO-Basis (Dumbacher, 1972).

Punkt (x,y)	U_1	U_2	$\hat{U}_1$	$\hat{U}_2$	U	$\hat{U}$	$\overline{\lvert U-U_i \rvert}$	$\overline{\lvert \hat{U}-\hat{U}_i \rvert}$	$\overline{\lvert U_i-\hat{U}_i \rvert}$
$\rho=0$									
C_1	-165.5	-162.9	-154.8	-152.0	-163.8	-153.0	1.2	1.3	11.
C_2	-165.	-168.	-154.	-157.	-166.	-155.	1.	1.	11.
C	*-165.*	*-165.*	*-154.*	*-154.*	*-165.*	*-154.*			
$\rho=0.6\ a_o$									
$2{=}1{\rightarrow}$	- 32.4	- 29.8	- 39.4	- 34.9	- 30.7	- 36.5	1.2	2.1	5.8
$C_1{\rightarrow}H_1$	- 33.5	- 30.6	- 38.2	- 34.1	- 31.6	- 35.5	1.3	1.9	3.9
$C_1{\rightarrow}H_2$	- 33.4	- 30.7	- 37.9	- 34.4	- 31.7	- 35.6	1.2	1.6	4.0
$C_2{\rightarrow}H_3$	- 32.8	- 31.7	- 37.8	- 35.3	- 32.4	- 36.9	0.5	1.1	4.5
C→H	*- 33.1*	*- 30.9*	*- 37.9*	*- 34.5*	*- 31.9*	*- 36.0*			
$2{=}1{\nwarrow}$	- 34.9	- 31.7	- 34.7	- 32.2	- 32.9	- 33.1	1.5	1.2	0.4
$2{=}1{\rightarrow}$	- 33.9	- 33.0	- 36.6	- 30.5	- 33.5	- 34.1	0.5	2.9	2.6

$2 \rightleftharpoons 1$	- 34.6	- 32.0	- 34.1	- 32.7	- 33.0	- 33.3	1.3	0.7	0.6
$2 \rightleftharpoons 1$	- 34.1	- 33.3	- 33.9	- 33.9	- 33.8	- 33.9	0.4	0.0	0.3
2 ⇌ 1	*- 34.3*	*- 32.3*	*- 34.9*	*- 32.3*	*- 33.3*	*- 33.6*			
$C_2 \leftarrow C_1$	- 37.0	- 34.0	- 32.5	- 31.3	- 35.2	- 31.8	1.5	0.6	3.4
$C_2 \Rightarrow C_1$	- 36.0	- 35.3	- 34.7	- 29.1	- 35.7	- 32.4	0.4	2.7	3.3
C ⇌ C	*- 36.4*	*- 34.5*	*- 33.8*	*- 30.4*	*- 35.5*	*- 32.1*			
$C_3 \leftarrow C_2$	- 33.2	- 32.5	- 33.9	- 43.1	- 33.1	- 35.9	0.3	3.5	3.2
$C_3 \nwarrow C_2$	- 32.1	- 31.2	- 36.0	- 41.1	- 31.8	- 37.5	0.4	2.1	5.7
$\rho = 1.2 \quad a_o$									
$C_2 \rightleftharpoons C_1 \rightarrow$	- 9.3	- 7.5	- 14.5	- 11.1	- 8.1	- 12.3	0.8	1.5	4.2
$C_1 \rightarrow H_1$	- 13.5	- 11.3	- 13.8	- 10.8	- 12.1	- 11.8	1.0	1.4	0.5
$C_1 \rightarrow H_2$	- 13.5	- 11.3	- 13.6	- 10.9	- 12.1	- 11.9	1.0	1.2	0.3
C → H	*- 13.1*	*- 11.4*	*- 13.5*	*- 11.0*	*- 12.2*	*- 12.1*			
$2 \rightleftharpoons 1$	- 14.1	- 11.4	- 12.1	- 10.1	- 12.4	- 10.9	1.3	0.9	1.5
$2 \rightleftharpoons 1$	- 12.6	- 12.7	- 12.8	- 9.5	- 12.7	- 11.3	0.0	1.6	1.5
$2 \rightleftharpoons 1$	- 13.9	- 11.6	- 11.6	- 10.6	- 12.6	- 11.0	1.1	0.5	1.5
$2 \rightleftharpoons 1$	- 13.4	- 12.7	- 11.3	- 11.2	- 13.2	- 11.3	0.3	0.0	2.0
2 ⇌ 1	*- 13.4*	*- 12.0*	*- 11.9*	*- 10.3*	*- 12.7*	*- 11.1*			

$C_2 \Rightarrow C_1$	- 23.1	- 22.1	- 15.3	- 12.9	- 22.6	- 14.2	0.5	1.3	8.4
$C_3 \leftarrow C_2$	- 16.6	- 6.	- 13.7	- 19.	- 16.3	- 13.9	0.5	0.3	3.2
$C_3 \overset{\nwarrow}{—} C_2$	- 10.2	- 6.	- 11.8	- 16.	- 9.4	- 12.6	1.3	1.3	3.3
$\rho = 2.0447\ a_o$									
H_1	- 14.6	- 12.0	- 6.7	- 4.5	- 12.8	- 5.2	1.1	1.0	7.6
H_2	- 14.2	- 12.2	- 6.4	- 4.8	- 12.9	- 5.4	0.9	0.7	7.5
H_3	- 13.6	- 12.6	- 5.9	- 5.7	- 13.2	- 5.8	0.5	0.1	7.4
H	*- 14.0*	*- 12.2*	*- 6.2*	*- 4.9*	*- 13.0*	*- 5.4*			
$\rho = 2.4\ a_o$									
$2 \overset{\nearrow}{=} 1$	- 5.4	- 4.2	- 2.8	- 2.8	- 4.7	- 2.8	0.6	0.0	1.8
$2 \underset{\searrow}{=} 1$	- 5.2	- 5.3	- 2.8	- 2.7	- 5.2	- 2.8	0.1	0.0	2.4
$2 \overset{\nearrow}{\underset{\searrow}{=}} 1$	*- 5.2*	*- 4.5*	*- 2.8*	*- 2.8*	*- 4.9*	*- 2.8*			
$C_3 \overset{\nwarrow}{—} C_2$	- 3.9	+ 35.	- 2.7	+ 41.	(- 2.5)	(- 1.0)	(3.)	(3.)	1.5

einen Potentialwert schrumpfen.

2. Die Abweichung des gewogenen Mittelwertes U von demjenigen U_i mit dem größten Gewicht F_i^2 ist dem Betrag nach $\leq 1.2 * 10^{-12}$ erg (für $\hat{U}$ ist $2.5 * 10^{-12}$ erg die obere Schranke):

$$\min\{|U-U_1|,|U-U_2|\} \leq 1.2 * 10^{-12} \text{ erg}$$
$$\min\{|\hat{U}-\hat{U}_1|,|\hat{U}-\hat{U}_2|\} \leq 2.5 * 10^{-12} \text{ erg}, \qquad (5.5)$$

gültig für die Punkte (x_ν, y_ν) der Tabelle 1.

Diese für das Postulat der Elektronengasmethode sehr günstigen Ergebnisse bedürfen folgender einschränkender Bemerkungen:

1. Ein direkter Vergleich der Potentiale U_1 und U_2 zeigt, daß für fast alle berechneten Potentialwerte $U_1 < U_2$ ist, in allgemeinerer Formulierung:

$$U_1(x,y) \lesssim U(x,y)$$
$$\hat{U}_1(x,y) \lesssim \hat{U}(x,y) \qquad (5.6)$$

- ein Resultat, welches auch für die berechneten Benzol-Potentiale gilt (Tabelle 2 und Abb.8) und sich in den Orbitalenergien der Tabelle 4 widerspiegelt.

2. In Nähe der Projektion der nicht-senkrechten Knotenfläche von ψ_2, siehe Abb.5, wird der Beitrag $\{T_2^x + T_2^y\}$ zu U_2 und $\hat{U}_2$ sehr groß, so daß (5.1) für ψ_2 dort nicht mehr gilt und $U_1 \lesssim U_2$ dort nicht erfüllt ist. Das ist für einen Ausnahmepunkt

der Abb.5 der Fall, die zugehörigen U und $\hat{U}$-Werte sind in Tabelle 1 in Klammern gesetzt.

Zum Vergleich mit den Potentialwerten von Äthylen (insbesondere zum Nachweis der *Transferierbarkeit* des gemittelten Potentials) seien die ebenen Kerngerüste von t-Butadien und Äthylen in ein rechtwinkliges x,y-Koordinatensystem gelegt derart, daß die Äthylen-Doppelbindung mit der $C_1{=}C_2$-Doppelbindung von t-Butadien zusammenfällt (vgl. Abb.3 und 5) und somit eine optimale Übereinstimmung von C- und H-Kernkoordinaten vorliegt ("mirroring of geometry" in Analogie zur SAMO-Methode nach Eilers et al., 1973). Dann ergibt ein Vergleich der Potentialwerte U und $\hat{U}$ in Tabelle 1 mit denjenigen in Abb.3

$$\begin{aligned} U_{\text{Äthylen}}(x_\nu,y_\nu) &\approx U_{\text{t-Butadien}}(x_\nu,y_\nu) \\ \hat{U}_{\text{Äthylen}}(x_\nu,y_\nu) &\approx \hat{U}_{\text{t-Butadien}}(x_\nu,y_\nu) \end{aligned} \qquad (5.7)$$

für die in Abb.5 eingezeichneten Punkte (x_ν,y_ν) außer dem Bereich der $C_2{-}C_3$-Einfachbindung und der Nähe der Projektion der Knotenfläche von ψ_2. (In Tabelle 1 sind in Schrägschrift zur Erleichterung der Auswertung gewogen gemittelte Butadien-Potentialwerte für diejenigen Punkte (x_ν,y_ν) angegeben, welche im Falle von Äthylen aus Symmetriegründen äquivalent sind.) Die Kenntnis der t-Butadien-Potentiale U und $\hat{U}$ reicht aus zur Vorgabe approximativer Potentiale U und $\hat{U}$ für Äthylen, nicht aber umgekehrt, da der Bereich der C–C-Einfachbindung nicht erfaßt wird. - In Verallgemeinerung der Übertragbarkeit des gemittelten Potentials, Gl. (5.7), wird im Kapitel Numerische

Ergebnisse II das t-Butadien-Potential $\hat{U}(x,y)$ als zweidimensionales Potential für ein unendlich langes Polyen mit alternierenden C=C- und C–C-Bindungen und t-Butadien-Geometrie vorgegeben, vgl. Abb.10 (t-Butadien als "pattern molecule" für ein höheres Polyen).

In einer weiteren Näherung kann das t-Butadien-Potential $\hat{U}(x,y)$ als Funktion allein von ρ, dem Abstand des Punktes (x,y) vom nächst benachbarten C-Kern, approximiert werden: $\hat{U}(x,y) = \hat{U}(\rho)$ in Analogie zum Äthylen-Potential (5.3). Ein Vergleich der Spalte $\hat{U}$ in Tabelle 1 mit den $\hat{U}(\rho)$-Werten von Äthylen in Abb.3 zeigt die Übertragbarkeit dieses approximativen Potentials $\hat{U}(\rho)$, so daß gilt:

$$\hat{U}_{\text{t-Butadien}}(x,y) \approx \hat{U}_{\text{Äthylen}}(\rho). \qquad (5.8)$$

In *dieser* Näherung genügt die Kenntnis des Äthylen-Potentials zur Vorgabe eines approximativen Potentials für t-Butadien und - die hier am Beispiel des Molekülpaares Äthylen/t-Butadien gezeigte Transferierbarkeit des Potentials verallgemeinernd - für hörere Polyene und aromatische Kohlenstoffe.

Die Übertragbarkeit des Potentials U für das Molekülpaar Äthylen/t-Butadien, Gl.(5.8), gilt auch für den Summanden T^Z von U, die lokale Komprimiertheit: Die gewogen gemittelten T_i^Z-Werte der Abb.6 - von den Punkten der C–C-Einfachbindung sei abgesehen - sind in sehr guter Näherung gleich den T^Z-Werten von Äthylen; in den Punkten (x,y) großer Streckenabschnitte

liegt der T^z-Wert von Äthylen im $[T_1^z, T_2^z]$-Intervall der Butadien-Werte. - Die sehr gute Übereinstimmung der Komprimiertheiten $T_1^z(x,y)$ und $T_2^z(x,y)$ in Abb.6 kann übrigens als kompakte Darstellung des Ergebnisses angesehen werden, daß die Funktionen $f_1^2(x,y,z)$ und $f_2^2(x,y,z)$ in guter Näherung gleich sind - wiederum abgesehen von dem Bereich der C–C-Einfachbindung mit der nicht-senkrechten Knotenfläche von $\psi_2(x,y,z)$, deren senkrechte Projektion auf die Molekülebene in Abb.5 eingezeichnet ist.

Abb.6: t-Butadien: Funktionen $F_1(x,y)$ und $F_2(x,y)$ sowie die Summanden $T_1^z(x,y)$ und $T_2^z(x,y)$ des zweidimensionalen Potentials längs der C_3–C_2- und C_2=C_1-Verbindungsstrecken sowie dem Strahl C → (vgl. Abb.5), ausgehend von derselben ab-initio-SCF-LCGO-MO-Rechnung wie Abb.5 und Tabelle 1.

Eingezeichnet sind einige Funktionswerte F_1 (×) und F_2 (+) der Rechnung nach der Elektronengasmethode mit dem Potential $\hat{U}(x,y)$, vgl. Tabelle 4.

(Atomare Längeneinheit; Energieeinheit 10^{-12} erg.)

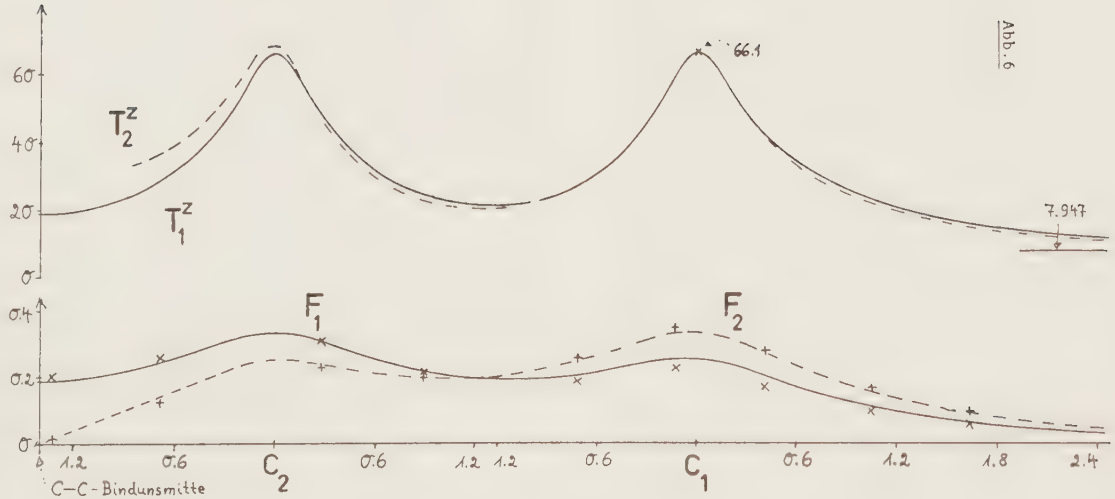

60
40
20
0
T_2^z
T_1^z
66.1
7.947
0.4
0.2
0
F_1
F_2
0
1.2
0.6
C_2
0.6
1.2
1.2
0.6
C_1
0.6
1.2
1.8
2.4
C–C-Bindungsmitte

Abb. 6

5.4. Benzol

Die Entartung der π-Orbitale ψ_2 und ψ_3, vgl. Abb.7, eröffnet die Möglichkeit, Symmetriefragen zu klären. Bereits in Abschnitt 2.5 war die Frage von Interesse, ob das dreidimensionale lokale Potential V_i für ab-initio-SCF-Orbitale totalsymmetrisch ist. Verwandt ist die Frage, ob die Forderung der Elektronengasmethode - gleiches drei- und zweidimensionales Potential sowie gleiche Funktion f für alle π-Orbitale - wenigstens für *entartete* ab-initio-SCF-π-Orbitale erfüllt ist.

In Tabelle 2 sind die zweidimensionalen Potentiale U_i für 5 Punkte (x_ν, y_ν) auf einer C–C-Verbindungslinie sowie für die durch Drehung $\mathcal{R} = C_6$ erhaltenen Punkte $\mathcal{R}(x_\nu, y_\nu)$ und $\mathcal{R}^2(x_\nu, y_\nu)$ angegeben. Es zeigt sich, daß $U_2 \neq U_3$ gilt und U_2 und U_3 nicht totalsymmetrisch sind. Ferner kann aus der nicht-senkrechten Knotenfläche von ψ in Abb.7 gefolgert werden, daß f_2^2 und f_3^2 nicht totalsymmetrisch sind und damit auch $f_2 \neq f_3$ ist. Das Ergebnis $U_2 \neq U_3$ könnte allein durch $f_2 \neq f_3$ bedingt sein; die Berechnung von V_i nach Abschnitt 4.2 (die Zwischenergebnisse der Berechnung von U_i) zeigt jedoch, daß auch V_2 und V_3 nicht totalsymmetrisch und nicht gleich sind.

Zur Darstellung der Abweichung der dreidimensionalen ab-initio-SCF-Potentiale $V_2(\vec{r})$ und $V_3(\vec{r})$ von der Totalsymmetrie wurde folgende kompakte Form gewählt, die überdies einen direkten Vergleich mit den zweidimensionalen Potentialen zuläßt: In Tabelle 2 sind außer U_1, U_2 und U_3 die Integrale

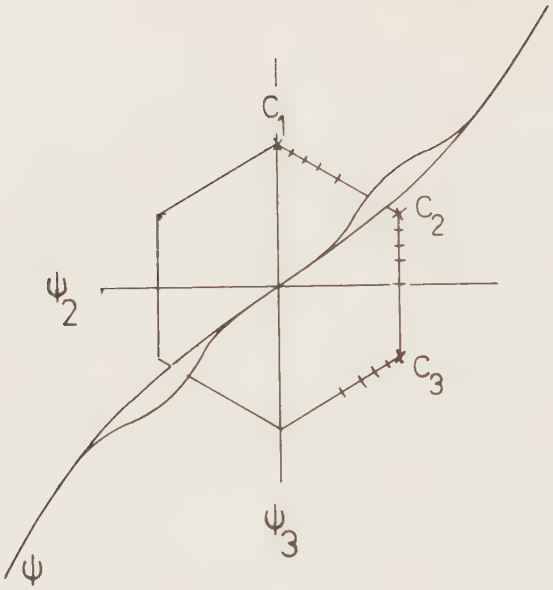


Abb.7: Benzol: Projektion der Knotenfläche eines entarteten π-Orbitals ψ auf die Molekülebene und Kennzeichnung (×) der Punkte (x,y), für welche in Tabelle 2 die zweidimensionalen Potentiale angegeben sind, ausgehend von derselben ab-initio-SCF-LCGO-MO-Rechnung wie in Tabelle 2.
(ψ ist eine Linearkombination der beiden entarteten π-Orbitale ψ_2 und ψ_3, deren Knotenebenen ebenfalls eingezeichnet sind.)

Tabelle 2. Benzol:
Zweidimensionale Potentiale (in 10^{-12} erg) für die in Abb.7 eingetragenen Punkte (x,y), ausgehend von den ab-initio-SCF-Ergebnissen mit einer flexiblen C(4s1p2π)/H(1s)-Lobe-GO-Basis (Preuß, 1966a).
Ferner - zur Analyse der Abweichung der dreidimensionalen Potentiale $V_2(\vec{r})$ und $V_3(\vec{r})$ von der Totalsymmetrie - die Werte der Integrale $\overline{U}_2$ und $\overline{U}_3$, vgl. (5.9), in 10^{-12} erg für dieselben Punkte (x,y).
Gewogen gemittelte Werte in Schrägschrift. Atomare Längeneinheit.

Tabelle 2

Punkt (x,y)		U_1	U_2	U_3	$\overline{U}_2$	$\overline{U}_3$
$\rho=0$	C_1		-100.5	(——)	-100.4	(——)
	C_2	-103.4	-100.2	-100.5	-100.4	-100.4
	C_3					
			-100.4±0.1		*-100.4*	
$\rho=0.3$	$C_1 \rightarrow C_2$		- 65.1	(- 46.7)	- 65.1	(- 81.0)
	$C_2 \rightarrow C_3$	- 67.7	- 66.2	- 64.5	- 64.0	- 65.5
	$C_3 \rightarrow C_4$		- 63.3	- 65.6	- 66.1	- 64.8
			- 64.9±0.6		*- 65.2±0.4*	
$\rho=0.6$	$C_1 \rightarrow C_2$		- 35.0	(- 35.1)	- 35.1	(- 46.3)
	$C_2 \rightarrow C_3$	- 37.7	- 33.9	- 35.1	- 32.7	- 35.7
	$C_3 \rightarrow C_4$		- 35.1	- 34.9	- 36.7	- 34.4
			- 35.0±0.1		*- 35.3±0.7*	
$\rho=0.9$	$C_1 \rightarrow C_2$		- 20.6	(- 25.4)	- 20.9	(- 26.2)
	$C_2 \rightarrow C_3$	- 23.8	(- 15.0)	- 21.6	(- 17.5)	- 21.5
	$C_3 \rightarrow C_4$		- 23.0	- 19.4	- 22.4	- 20.1
			- 21.1±1.2		*- 21.3±0.8*	
$\rho=1.315$						
	$C_2 \overset{\uparrow}{—} C_3$		(——)	- 18.6	(——)	- 18.1
	$C_1 \overset{\uparrow}{—} C_2$	- 20.7	- 18.4	- 16.8	- 18.1	- 18.1
	$C_3 \overset{\uparrow}{—} C_4$					
			- 18.2±0.5		*- 18.1*	

$$\bar{U}_2 = \int f^2 V_2 \, dz + T_1 \text{ und } \bar{U}_3 = \int f^2 V_3 \, dz + T_1 \qquad (5.9)$$

für die genannten Punkte (x_ν, y_ν), $\mathcal{R}(x_\nu, y_\nu)$ und $\mathcal{R}^2(x_\nu, y_\nu)$ angegeben, wobei f^2 die gemittelte totalsymmetrische Funktion

$$f^2(x,y,z) = (f_2^2 + f_3^2)/(F_2^2 + F_3^2)$$

ist und $T_1(x,y)$ als gemeinsamer totalsymmetrischer Summand gewählt wurde ($\bar{U}_2$ und $\bar{U}_3$ sind reine Rechengrößen). Ein Vergleich mit U_2 und U_3 zeigt, daß die Abweichungen von der Totalsymmetrie für die drei- und zweidimensionalen Potentiale von gleicher Größenordnung sind; nur für die Punkte (x_ν, y_ν, z_ν) der vertikalen Symmetrieebenen sind die Forderungen $f_2 = f_3$ und $V_2 = V_3$ der Elektronengasmethode streng erfüllt.

(Anmerkung: Die entarteten Benzol-SCF-π-MO's von Preuß haben nicht-senkrechte Knotenflächen (Abb.7). Nach orthogonaler Transformation wurden jedoch Symmetrie-π-Orbitale ψ_2 und ψ_3 erhalten, deren Knotenebenen in Abb.7 eingezeichnet sind. Mit diesen transformierten π-Orbitalen wurden die Potentialwerte der Tabelle 2 berechnet.)

Die weitere Auswertung der berechneten zweidimensionalen Benzol-Potentiale, insbesondere der Abb.8, folgt der Analyse der Äthylen- und Butadien-Potentiale. Abb.8 zeigt für zwei ab-initio-SCF-Rechnungen unterschiedlicher Genauigkeit, daß $\hat{U}_1 \lesssim \hat{U}$ ist, wobei das <-Zeichen insbesondere für Punkte außerhalb des von den C-Atomen beschriebenen Sechsecks gilt. Ferner gilt $U_1 < U$ für die Potentialwerte der Tabelle 2. (Dies

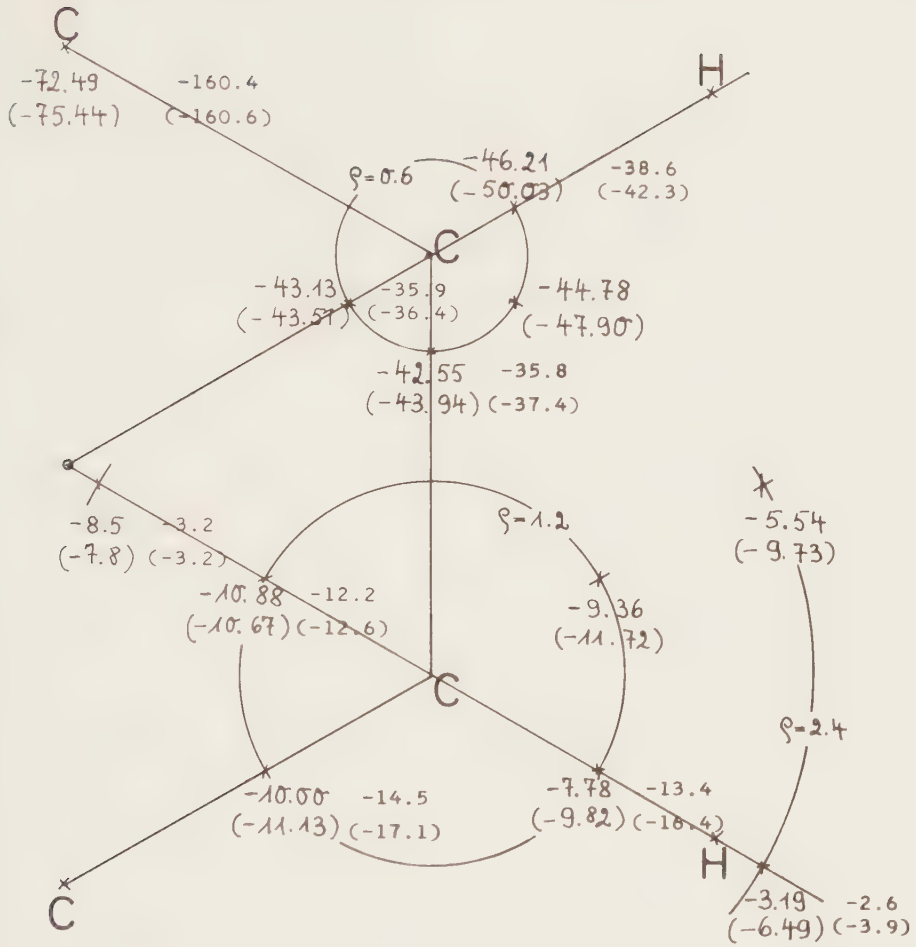


Abb.8: Benzol: Zweidimensionale totalsymmetrische Potentiale $\hat{U}_1$ und $\hat{U}$ (in 10^{-12} erg) für spezielle Punkte (x_ν, y_ν) mit Abstand ρ vom nächst benachbarten C-Atom, ausgehend von derselben ab-initio-SCF-LCGO-MO-Rechnung wie in Tabelle 2. Die U_1-Werte sind in Klammern gesetzt. Atomare Längeneinheit.

Bemerkung: Die jeweils rechts stehenden Potentiale beziehen sich auf eine zweite ab-initio-SCF-Rechnung, Peyerimhoff et al. (1970), mit der C (10s5p13s1p2π)/H(5s/1s)-Whitten-Lobe-GO-Basis (π-split).

läßt sich aus den tabellierten U_i leicht ablesen, wenn man beachtet, daß die eingeklammerten U_i-Werte in der Berechnung von U nach (4.19) wegen der Knotenflächennähe nur mit kleiner Gewichtsfunktion F_i^2 eingehen.) Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen (5.6) für t-Butadien.

5.5. Minimalbasispotentiale: Naphthalin und Azulen; Pyrrol, Pyridin und Pyrazin

Für das Isomerenpaar Naphthalin und Azulen liegen ab-initio-SCF-Rechnungen mit einer Whitten-Lobe-GO-Basis vor (Buenker et al., 1969), doch nur mit der kontrahierten GO-Basis (Minimalbasis). Wegen der fehlenden Flexibilität der GO-Basis wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die Berechnung der - sehr große Rechenzeiten erfordernden - Potentiale U_i sowie auf die vollständige Wiedergabe der berechneten Potentiale $\hat{U}_i$ verzichtet. In Abb.9 sind die zweidimensionalen Potentiale $\hat{U}_i$ charakterisiert durch die $\hat{U}$- und $\hat{U}_1$-Werte in den Aufpunkten (x_k,y_k) der C-Kerne.

Für Naphthalin und Azulen sowie für Benzol und Butadien mit der gleichen kontrahierten GO-Basis zeigt Abb.9 eine bemerkenswerte Konstanz der $\hat{U}(x_k,y_k)$-Werte, sowohl für jedes einzelne Molekül (z.B. Siebenring und Funfring von Azulen) als auch im Vergleich der Moleküle untereinander: das arithmetische Mittel der $\hat{U}(x_k,y_k)$-Werte ist für jedes der betrachteten Moleküle gleich dem $\hat{U}_1(x_k,y_k)$-Wert von Äthylen.

Typisch für die Minimalbasis-Potentiale ist ferner $\hat{U}_1 > \hat{U}$ für Punkte (x,y) in der Nähe der C-Kerne. Ein Vergleich der vollständigen Ergebnisse mit (5.7) kann so gedeutet werden, daß das Postulat $U_i = U$ der Elektronengasmethode für genauere SCF-Rechnungen (flexible GO-Basis) besser erfüllt ist als für weniger genaue SCF-Rechnungen (kontrahierte GO-Basis).

Als Ergänzung sind in Abb.9 die zweidimensionalen Potentiale $\hat{U}(x_k,y_k)$ in dem C- und N-Kernorten der *Heterocyclen* Pyrrol, Pyridin und Pyrazin aufgenommen worden, ausgehend von den ab-initio-SCF-MO-Rechnungen von Clementi mit der gleichen kontrahierten kartesischen GO-Basis.

Wichtigstes Ergebnis ist - frühere Vorstellungen bestätigend -

$$\hat{U}_{(\text{Pyrrol-N})} < \hat{U}_{(\text{Pyridin-N})} \lesssim \hat{U}_{(\text{Pyrazin-N})}, \qquad (5.11)$$

gültig für die Kernkoordinaten (x_N,y_N) der N-Atome (Abb.9) und für eine Umgebung von (x_N,y_N), die näherungsweise alle Punkte (x,y) umfaßt, für welche das N-Atom näher benachbart ist als eines der C-Atome.

Abb.9: Zweidimensionale Potentiale $\hat{U}_1$ und $\hat{U}$ in 10^{-12} erg am Ort der C- und N-Kerne aus ab-initio-SCF-π-Orbitalen mit einer kontrahierten GO-Basis (Minimalbasis):

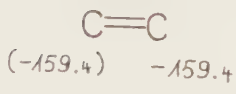
a) Whitten-Lobe-GO-Basis für die Kohlenwasserstoffe (Buenker et al., 1967, 1968a, 1968b, 1969)

b) kartesische Clementi-GO-Basis für die Heterocyclen (Clementi et al., 1967; Clementi, 1967a und b).

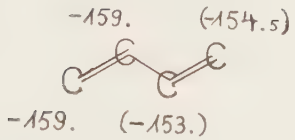
Die $\hat{U}_1$-Werte sind in Klammern gesetzt.
Die $\hat{U}$-Werte sind nach (4.19) berechnet.

a)

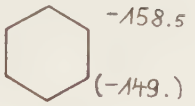
Äthylen



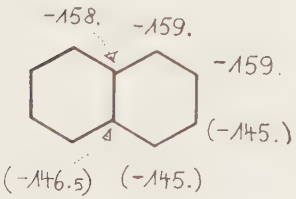
t-Butadien



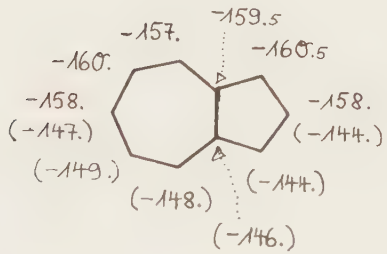
Benzol



Naphthalin

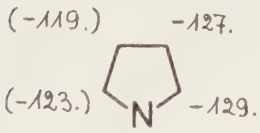


Azulen

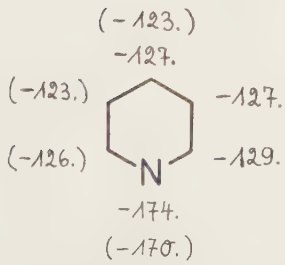


b)

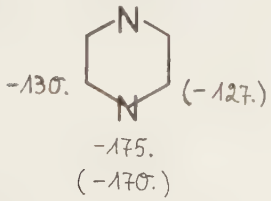
Pyrrol



Pyridin



Pyrazin



5.6. Diffuseness und Komprimiertheit der ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitale

In Tabelle 3 sind die nach (4.12) bzw. (4.13) berechneten π-Orbital-Erwartungswerte $\langle z^2 \rangle$ und $-\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$ zusammengestellt, denen in Abschnitt 3.4 die Bezeichnungen Diffuseness bzw. Komprimiertheit gegeben worden waren.

Betrachtet man die SCF-π-Orbitale eines Moleküls ohne Heteroatome in der Reihenfolge der π-Orbitalenergien (steigender Zahl von Knotenflächen), so resultiert bei *kontrahierter* GO-Basis eine monotone Abnahme der Diffuseness (Zunahme der Komprimiertheit), bei *flexibler* GO-Basis dagegen eine bemerkenswerte Konstanz von Diffuseness und Komprimiertheit der besetzten π-Orbitale und eine monotone Zunahme der Diffuseness (Abnahme der Komprimiertheit) für die virtuellen π-Orbitale.

Für die kontrahierte Whitten-Lobe-GO-Basis wurde eine große Konstanz der über die besetzten SCF-π-Orbitale arithmetisch gemittelten $\langle z^2 \rangle$- und $-\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$-Werte erhalten: 2.47 bis 2.44 at. Einh. bzw. 0.66 at. Einh. für Äthylen, Butadien, Benzol, Naphthalin und Azulen.

Die Ergebnisse der Tabelle 3 für die mittlere Komprimiertheit $-\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$ gelten für t-Butadien weitgehend auch *lokal*: für die ab-initio-SCF-Rechnung mit *kontrahierter* GO-Basis wurde

$$T_1^z < T_2^z$$

Tabelle 3

	Molekül	GO-Basis	$\langle z^2 \rangle$	$\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$
a)	C-Atom		2.23	0.75
	Äthylen	frozen	2.47 > (1.75)	0.66 < (0.93)
		split	2.66 < (3.85)	0.61 > (0.46)
	Butadien	frozen	2.64 > 2.26 > (1.78 > 1.54)	0.61 < 0.71 < (0.91 < 1.04)
		split	2.57 ≳ 2.60 < (3.30 < 4.13)	0.62 ≳ 0.63 > (0.54 > 0.43)
	Benzol	frozen	2.79 > 2.28 > (1.66 > 1.33)	0.57 < 0.70 < (0.96 < 1.13)
		split	2.38 ≳ 2.36 < (3.01 < 3.30)	0.66 ≳ 0.68 > (0.61 > 0.59)
	Naphthalin	frozen	2.88 > 2.61 > 2.39 > 2.20 > 2.13 > (1.72 > 1.62 > 1.58 > 1.42 > 1.24)	0.54 < 0.61 < 0.67 < 0.72 < 0.75 < (0.92 < 0.97 < 1.01 < 1.08 < 1.19)
		split	———	———
	Azulen	frozen	2.87 > 2.61 > 2.43 > 2.20 > 2.08 > (1.79 > 1.70 > 1.47 > 1.38 > 1.31)	0.55 < 0.61 < 0.66 < 0.73 < 0.77 < (0.89 < 0.93 < 1.06 < 1.11 < 1.15)
		split	———	———
b)	Pyrrol (frozen)		2.10 1.91 2.11	0.75 0.87 0.73
	Pyridin (frozen)		2.30 2.02 2.20	0.65 0.78 0.69

erhalten in allen berechneten Punkten (x,y) (abgesehen von unmittelbarer Nähe der nicht-senkrechten Knotenfläche) mit besonders großen Differenzen $T_2^z - T_1^z > 0$ in Kernnähe und im Bereich der C–C-Einfachbindung; für die genauere ab-initio-SCF-Rechnung mit *flexibler* GO-Basis zeigt Abb.6, daß

$$T_1^z \approx T_2^z,$$

abgesehen vom Bereich der C–C-Einfachbindung.

Für die SCF-π-MO's der *Heterocyclen* Pyrrol und Pyridin mit einer kontrahierten kartesischen Clementi-GO-Basis ergibt sich aus Tabelle 3, daß

$$\begin{aligned} &\langle z^2\rangle_{i,\text{Pyrrol}} &&< \langle z^2\rangle_{i,\text{Pyridin}} \\ &-\tfrac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2\rangle_{i,\text{Pyrrol}} &&> -\tfrac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2\rangle_{i,\text{Pyridin}} \end{aligned} \qquad (5.11)$$

für die drei besetzten π-Orbitale ψ_1, ψ_2, ψ_3.

Tabelle 3: Diffuseness und Komprimiertheit für die in den Abschnitten 5.1 bis 5.5 betrachteten ab-initio-SCF-Rechnungen
a) mit einer Whitten-Lobe-GO-Basis,
b) mit einer kartesischen GO-Basis nach Clementi.

5.7. Diskussion: Zur Transferierbarkeit des zweidimensionalen Potentials

Das zweidimensionale Potential aus ab-initio-SCF-LCGO-Rechnungen wurde für verschiedene Moleküle im Hinblick auf Transferierbarkeit verglichen. Insbesondere wurde die direkte Übertragbarkeit des zweidimensionalen ab-initio-SCF-Potentials am Beispiel des Molekülpaares Äthylen/Butadien gezeigt. Verallgemeinernd kann Konstruierbarkeit des zweidimensionalen Potentials für ein vorgegebenes Molekül aus einem Satz von ab-initio-SCF-Potentialen für "pattern molecules" postuliert werden. Dieses Vorgehen ist der "simulated ab initio molecular orbital (SAMO) technique" (Eilers et al., 1973) vergleichbar, welche sich auf die Übertragbarkeit der Matrixelemente des Hartree-Fock-Operators $\mathcal{F}$ (mit Hybridorbitalen als Funktionenbasis) stützt. Beide Verfahren sind nicht-iterativ: die SCF-Rechnung ist jeweils bereits für die "pattern molecules" durchgeführt. So wie die Übertragbarkeit der Matrixelemente nur für den vollen Hartree-Fock-Operator $\mathcal{F}$ gilt, so wird hier die Übertragbarkeit des zweidimensionalen Gesamtpotentials (nicht des Core-Potentials) überprüft - eine Aufgabe, die rechentechnisch elegant und Computerzeit sparend für das nach Weg 2 berechnete Potential $\bar{U}(x,y)$ durchgeführt werden kann. Wegen der starken Basisabhängigkeit der ab-initio-SCF-Potentiale ist darauf zu achten, daß den ab-initio-Rechnungen der verglichenen Moleküle gleiche (möglichst flexible) GO-Basen zugrunde liegen.

Einziges Anwendungsbeispiel im folgenden Kapitel ist die Berechnung eines unendlich langen Polyens nach der Elektronengasmethode mit dem zweidimensionalen ab-initio-SCF-Potential des t-Butadiens als "pattern" Molekül. Interessant wäre auch eine (hier nicht durchgeführte) Testrechnung für Äthylen mit t-Butadien als "pattern" Molekül.

Ein im Hinblick auf die Gültigkeitsbereich der Transferierbarkeit interessantes Beispiel wäre die Berechnung von *Azulen*. Die im Rahmen des Abschnitts 5.5 berechneten ab-initio-SCF-Funktionswerte $F_1(x_k,y_k)$ in den Kernorten des Fünfrings und des Siebenrings sind annähernd gleich; die Azulen-Funktion $F_1(x,y)$ nach bisherigen Elektronengasrechnungen ist dagegen fast ganz im Fünfring lokalisiert, wie das Konturdiagramm in (Kuhn, 1963) zeigt. Dieser Vergleich kann so verstanden werden, daß die ältere Konstruktionsvorschrift der Elektronengasmethode durch die Superposition von Atomanteilen im Fünfring ein zu stark negatives zweidimensionales Potential aufbaut, welches durch die iterative Potentialkorrektur nur teilweise reduziert wird. - Vielleicht führt bereits die einfache Konstruktionsvorschrift $\tilde{U}(x,y) = \hat{U}(\rho)$, welche die Analyse des Abschnitts 5.3 nahelegt, ohne iterative Potentialkorrektur zu befriedigenden projizierten π-Elektronendichten, trotz der für diesen nicht-alternierenden Kohlenwasserstoff charkateristischen, erheblichen Abweichung der projizierten ab-initio-SCF-π-Elektronendichte von der Gleichverteilung. Günstig für die Elektronengasmethode ist übrigens, daß die Ladungsverschiebungen fast ausschließlich durch die π-Elektronen bedingt sind (vgl. Buenker and Peyerimhoff, 1969).

6. Numerische Ergebnisse II:
Testrechnungen nach der Elektronengasmethode mit zweidimensionalen ab-initio-Potentialen:
C-Atom, Äthylen, Butadien und unendlich langes Polyen

In Tabelle 4 sind die mit dem modifizierten Programm von Seelig (1965) durchgeführten Elektronengas-Rechnungen mit zweidimensionalen ab-initio-Potentialen und die erhaltenen π-Orbitalenergien zusammengestellt; Tabelle 5 und Abb.6 zeigen einige Werte der zugehörigen zweidimensionalen Funktionen F(x,y).

Die C-Atom-Rechnung und die Äthylen- und Butadien-Rechnungen mit den Potentialen $\hat{U}_1(x,y)$ reproduzieren die SCF-π-Orbitalenergien ε_1 und -Funktionen $F_1(x,y)$. Diese *Testrechnungen* bestätigen die Korrektheit der berechneten Potentiale. Insbesondere die Äthylen-Rechnung mit dem flachen - für die numerische Rechnung günstigen - Potentialverlauf der Abb.4 ergibt trotz relativ groben Rasters (großes Δx) eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der SCF-Funktion $F_1(x,y)$, vgl. Tabelle 5.

Das genauere Potential $U_1(x,y)$ (mit Minima in den H-Kernen) ergibt für *Äthylen* eine leicht niedrigere π-Orbitalenergie ε_1; die zugehörige Funktion $F_1(x,y)$ ist in Tabelle 5 für einige Punkte (x_ν,y_ν) angegeben, zum Vergleich mit den entsprechenden SCF-Funktionswerten.

Die Äthylen-Rechnung mit $\hat{U}(\rho)$ testet das approximative Potential (5.2) in der folgenden einfachen weiteren Näherung: In (5.2) ist nur der eine Summand $\hat{U}_1(x_{C\text{-Kern}},y)$ berücksichtigt (wobei die C-Atome auf der x-Achse liegen). Die erhaltene Funktion $F_1(x,y)$ reproduziert die SCF-Funktion in ausgezeichneter Näherung.

Die *Butadien*-π-Orbitalenergien mit dem gemittelten Potential $\hat{U}(x,y)$ spiegeln die Ungleichung (5.6) wider: der Abstand von ε_1 und ε_2 ist kleiner als für die entsprechenden SCF-π-Orbitalenergien; die Abweichungen von den SCF-Orbitalenergien betragen etwa 0.015 at. Einh. $\triangleq 0.65\cdot10^{-12}$ erg, entsprechend $\approx$ 5%. Die Summe der π-Orbitalenergien ($\sum_i^2 \varepsilon_i$) reproduziert die SCF-Summe ($\sum_i^2 \varepsilon_{iSCF}$) dagegen in sehr guter Approximation ($\approx$0.3% Abweichung). - Einige mit dem Potential $\hat{U}$ erhaltene Funktionswerte $F_1(x,y)$ und $F_2(x,y)$ sind in Abb.6 eingezeichnet; die projizierte π-Elektronendichte ($2\sum_i^2 F_i(x,y)$) reproduziert die entsprechende SCF-Dichte in guter Näherung.

Das *unendlich lange All-cis-Polyen* der Abb.10 ist das einzige, in rechentechnischer Hinsicht einfachste Anwendungsbeispiel mit transferiertem zweidimensionalem Potential (t-Butadien als "pattern molecule"). Die Symmetrie der untersten besetzten Funktion $F_1(x,y)$, der obersten besetzten Funktion $F_{n^\pi}(x,y)$ (mit Knoten in allen C–C-Bindungsmitten) und der untersten nicht besetzten Funktion $F_{n^\pi+1}(x,y)$ (mit parallelen Knotengeraden durch alle C=C-Bindungsmitten)* erlaubt sogar einen

*Dieses Vorgehen folgt einer Arbeit von Seelig und Kuhn (1963), in welcher ein linearisiertes unendlich langes Polyen mit modellmäßigem zweidimensionalem Potential berechnet ist.

Tabelle 4. Elektronengasrechnungen mit zweidimensionalen ab-initio Potentialen: π-Orbitalenergien

Molekül	Raster	2d-Potential	π-Orbitalenergie (ε_1)	(ε_2)	(ε_3) (at. Einh.)
C-Atom (Abb.1)	100 * 100, Δx = 0.06	SCF-Wert:	-0.43256		
		$\hat{U}(\rho)$	-0.43277		
Äthylen (Abb.3)	50 * 40, Δx = 0.15	SCF Wert:	-0.36707		
		$\hat{U}_1(x_i,y_i)$	-0.36700	(-0.1620)	
	100 * 80, Δx = 0.075	$\hat{U}_1(\rho)$	-0.3651	(-0.1542)	
Äthylen (Abb.4)		SCF-Wert:	-0.38724		
	40 * 36, Δx = 0.2	$\hat{U}_1(x_i,y_i)$	-0.38733	(-0.1729)	
		$U_1(x_i,y_i)$	-0.3912	(-0.1487)	
Butadien (Tabelle 1)		SCF-Werte:	-0.44117	-0.32229	
	100 * 54, Δx = 0.1625	$\hat{U}_1(x_i,y_i)$	-0.4412_1	-0.3696_9	(-0.2209)
		$\hat{U}(x_i,y_i)$	-0.4268_7	-0.3387_2	(-0.1948)
				$\varepsilon_n\pi$	$\varepsilon_n\pi+1$
All-cis-Polyen, unendlich lange Kette (Abb.10)	44 * 24, Δx = 0.16784	$\hat{U}_1(x_i,y_i)$ berechnet aus t-Butadien-		-0.31000	(-0.2379)
		$\hat{U}(x_i,y_i)$ SCF-LCGO-π-MO's		-0.2947	(-0.2417)

Äthylen: $F_1(x_\nu,y_\nu)$	C–C-Bindungs-mitte	ρ=0.60	C-Kern	ρ=0.60	ρ=1.20	ρ=2.0	H-Kern
(Abb.3) SCF-Werte	0.2782	0.3306	0.4092	0.2822	0.1606	0.0758	0.0759
$\hat{U}_1(x_\nu,y_\nu)$	0.2763	0.3289	0.4083	0.2821	0.1613	0.0779	0.0768
$\hat{U}_1(\rho)$	0.2788	0.334	0.409 8	0.276	0.156	0.075 6	0.0756
(Abb.4) SCF-Werte	0.2858	0.3416	0.4052	0.2800	0.1568	0.0669	0.0735
$\hat{U}_1(x_\nu,y_\nu)$	0.2858	0.3415	0.4055	0.2799	0.1568	0.0669	0.0735
$U_1(x_\nu,y_\nu)$	0.2989	0.3446	0.3954	0.2594	0.1430	0.0624	0.0815

Tabelle 5. Elektronengasrechnungen mit zweidimensionalen ab-initio-Potentialen: Funktion $F_1(x,y)$ von Äthylen in speziellen Rasterpunkten (x_ν,y_ν) nächst der Geraden durch die C-Atome sowie in der Nähe eines H-Kerns (vgl. Abb.3 und 4), erhalten aus den Rechnungen der Tabelle 4. Zum Vergleich die ab-initio-SCF-Funktionswerte. Atomare Einheiten.

kleineren Punkt-Rasterbereich als für Äthylen. Dies ist für die Vorgabe des zweidimensionalen Potentials $\hat{U}(x,y)$ sehr willkommen, das - in Verallgemeinerung der Transferierbarkeit des Potentials für das Molekülpaar Äthylen/Butadien (5.7) - in jedem Rasterpunkt (x_ν, y_ν) aus den ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitalen von t-Butadien ohne zusätzliche Approximation berechnet wurde.

Erläuterungen zu den Tabellen 4 und 5:

Die den zweidimensionalen Potentialen zugrunde liegenden ab-initio-SCF-LCGO-MO-Rechnungen sind in den angegebenen Abbildungen zitiert.

Das Punkt-Raster, welches für die numerische Lösung der zweidimensionalen Schrödingergleichung vorgegeben wird, ist durch die Zahl der äquidistanten Rasterpunkte und die Kantenlänge Δx der quadratischen Rasterzellen gekennzeichnet; hierbei werden die Symmetrieelemente der Moleküle (außer für t-Butadien) voll genutzt.

Die Potentiale $\hat{U}_1$ und $\hat{U}$ sind in allen Rasterpunkten (x_ν, y_ν) streng berechnet. Für das - großen Rechenaufwand erfordernde - Potential U_1 von Äthylen gilt dies jedoch nur für einen inneren Rasterbereich, der etwa dem Ausschnitt der Abb.4 umfaßt; die U_1-Werte im äußeren Rasterbereich sind interpoliert (ein kleinerer innerer Rasterbereich ergab dieselben ε-Werte). Ebenfalls durch Interpolation wurden das Potential $\hat{U}(x,y)$ des C-Atoms aus $\hat{U}(\rho)$ und das Potential $\hat{U}(x,y)$ von Äthylen aus $\hat{U}_{\text{Äthylen}}(\rho)$ erhalten, letzteres in der im Text beschriebenen Approximation.

Für eine unendlich lange All-trans-Polyenkette (mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen wie in Abb.10, jedoch mit trans-Kerngeometrie) liegen eine ab-initio-SCF-Rechnung von André und Leroy (1971) mit kontrahierter GO-Basis (Minimalbasis) sowie eine simulated-ab-initio-MO (SAMO)-Rechnung von Duke und O'Leary (1973) vor, letztere nur in der nearest-cell-Approximation. Die in beiden Arbeiten berechnete Bandstruktur zeigt nur eine geringe energetische Überlappung der π- und σ-Bänder, so daß die Elektronenstruktur nahe dem Fermi-Niveau (insbesondere die Isolatoreigenschaft) durch die π-Bänder beschrieben wird (die in der Elektronengasmethode allein explizit betrachtet werden). Das in den genannten Arbeiten angegebene Ionisierungspotential (0.308 bzw. 0.271 at. Einh.) stimmt gut mit dem in der vorliegenden Arbeit berechneten $-\varepsilon_{n^\pi}$-Wert für das All-cis-Polyen überein (vgl. Tabelle 3). Die π-Orbitalenergie $\varepsilon_{n^\pi+1}$ der Tabelle 3 kann als Elektronenaffinität interpretiert werden; sie ist für beide Potentiale ($\hat{U}_1$ und $\hat{U}$) annähernd gleich, d.h. unempfindlich gegenüber Potentialmittelung.

Die vorliegende Polyen-Rechnung kennt keine nearest- oder next-nearest-cell-Approximation und keine out-of-range-Matrixelemente, die für die genannte SAMO-Rechnung typisch sind. Daher ergibt die Übertragung der vorliegenden Rechnung auf eine unendlich lange All-trans-Polyenkette mit gleichen C–C-Bindungslängen (reguläres Modell) bereits ohne Rechnung korrekt eine verschwindende Energielücke, während die erwähnte ab-initio-Rechnung von André einen (wegen Symmetriefehler) inkorrekten Wert > 0 ergibt (vgl. Shea and Santry, 1974).

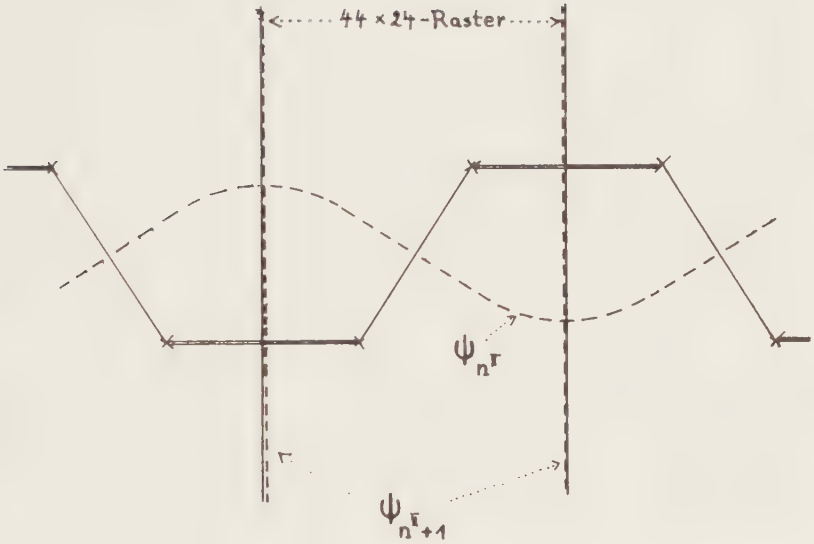


Abb.10: Skizze des unendlich langen All-cis-Polyens mit den C–C-Kernabständen und Bindungswinkeln der t-Butadien-Rechnung, Abb.5. Eingezeichnet sind die Knotenlinien der beiden berechneten Funktionen $F_{n^\pi}(x,y)$ und $F_{n^\pi+1}(x,y)$ sowie das zugrunde liegende Punktraster, vgl. Tabelle 3.

7. Zusammenfassung

1) Die traditionelle Formulierung des zweidimensionalen Potentials geht aus vom arithmetisch gemittelten Hartree-Potential. Im Hinblick auf die Berechnung des Potentials aus ab-initio-SCF-Ergebnissen wird in der vorliegenden Arbeit das dreidimensionale Potential neu formuliert, ausgehend von der Hartree-Fock-Gleichung, und zwar als optimale lokale Approximation $V(\vec{r})$ des nicht-lokalen Hartree-Fock-Potentials 20. Das erhaltene $V(\vec{r})$ ist identisch mit Slater's gemitteltem HF-Potential, wobei die Mittelung jedoch auf die π-Orbitale beschränkt ist. Es ist überdies interpretierbar als verallgemeinertes Hartree-Potential. Kuhn's Modell zur vereinfachten iterativen Berechnung des zweidimensionalen π-Potential-Beitrags $u^{\pi}(x,y)$ bleibt anwendbar.

2) Zur Berechnung des zweidimensionalen Potentials $U(x,y)$ aus den ab-initio-SCF-LCGO-Orbitalen eines Moleküls werden zwei, sehr unterschiedlichen Rechenaufwand erfordernde Wege beschritten, welche für exakte HF-Lösungen äquivalent sind, für ab-initio-SCF-LCGO-Ergebnisse jedoch zu zwei verschiedenen Potentialen (U bzw. $\bar{U}$ genannt) führen:
   1. Analytische Berechnung von $V(\vec{r})$ aus allen ab-initio-SCF-LCGO-σ-und-π-Orbitalen (und den Kerndaten) und numerische Integration über z nach Gauß-Laguerre; Addition des "kinetischen" Potentialbeitrags ergibt U.
   2. Berechnung von $\bar{U}$ allein aus den ab-initio-SCF-LCGO-π-Orbitalen (und den zugehörigen π-Orbitalenergien) durch Diferentiation.

Die Funktion f(x,y,z) des Produktansatzes der Elektronengasmethode wird als optimale, für alle π-Orbitale gleiche Approximation der einzelnen f_i aus den ab-initio-SCF-π-Orbitalen $\psi_i \equiv F_i \cdot f_i$ formuliert. Die den einzelnen π-Orbitalen zugeordneten Potentiale $\overline{U}_i$ sind dadurch charakterisiert, daß exaktes Lösen der zweidimensionalen Schrödingergleichung mit Potential $\overline{U}_i$ die ab-initio-SCF-π-Funktion $F_i(x,y)$ reproduziert. $\overline{U}$ ist leichter zu berechnen als U, erlaubt aber nicht die Bestimmung des Core-Potentials.

3) Ab-initio-SCF-π-Orbitale mit einer sehr einfachen ("primitiven") GO-Basis erfüllen den Produktansatz der Elektronengasmethode in Strenge und sind durch "senkrechte" Knotenflächen gekennzeichnet. In genauer Formulierung: Seien die Exponenten aller Gaußfunktionen vom π-Typ gleich; dann sind die ab-initio-SCF-π-Orbitale von der Form $\psi_i(x,y,z) = F_i(x,y) \cdot f(z)$ (vereinfachter Produktansatz). Weitere Implikationen spezieller GO-Basissätze werden formuliert.

4) Die numerische Auswertung der genauen ab-initio-SCF-π-Orbitale mit einer flexiblen Whitten-GO-Basis (t-Butadien, Benzol) zeigt, daß der Produktansatz der Elektronengasmethode gut erfüllt ist: die f_i der besetzten ab-initio-π-Orbitale sind in guter Näherung gleich, abgesehen vom Bereich der Knotenflächen.

Zur kompakteren Charakterisierung der π-Orbitale ist die "Komprimiertheit" $-\frac{1}{2}\langle \partial^2/\partial z^2 \rangle$, ein aus dem kinetischen Poten-

tialbeitrag hergeleiteter π-Orbital-Erwartungswert, ebenso gut geeignet wie die sonst gebräuchliche "Diffuseness" $\langle z^2 \rangle$. Für die genannten ab-initio-SCF-Rechnungen sind Diffuseness und Komprimiertheit in sehr guter Näherung jeweils für alle besetzten π-Orbitale gleich. Für die weniger genauen ab-initio-Rechnungen mit kontrahierter GO-Basis (Minimalbasis) nimmt die Komprimiertheit mit steigender Zahl der Knotenflächen zu (t-Butadien, Benzol, Naphthalin, Azulen). Sehr stark basisabhängig sind naturgemäß Diffuseness und Komprimiertheit für die (regulären) virtuellen π-Orbitale.

5) Für t-Butadien wird gezeigt, daß die Grundannahme der Elektronengasmethode - gleiches zweidimensionales Potential für alle π-Orbitale - gut erfüllt ist: das aus den genauen ab-initio-SCF-Orbitalen mit flexibler Whitten-Lobe-GO-Basis berechnete U ist eine gute Approximation für U_1 und U_2 (das sind die den beiden besetzten π-Orbitalen zugeordneten U_i); auch $\overline{U}$ ist eine ähnlich gute Näherung für $\overline{U}_1$ und $\overline{U}_2$. (Die Abweichungen U_1 von $\overline{U}_1$ und U_2 von $\overline{U}_2$ kennzeichnen den gegenüber exakten HF-Ergebnissen approximativen Charakter der ab-initio-SCF-Ergebnisse.) Im Rahmen dieser quantitativ guten Übereinstimmung ist $U_1 < U$ für fast alle betrachteten Rasterpunkte (x,y), ferner gilt - auch für Benzol - $\overline{U}_1 \lesssim \overline{U}$.

Diese Ergebnisse spiegeln sich in den π-Orbitalenergien einer t-Butadien-Rechnung nach der zweidimensionalen Elektronengasmethode mit ab-initio-Potential $\overline{U}$: Die erhaltene Summe der π-Orbitalenergien ist eine gute Approximation des ab-ini-

tio-SCF-Wertes, der Abstand der beiden Energieniveaus voneinander ist jedoch etwas kleiner als im Falle der ab-initio-SCF-Ergebnisse.

6) Die ab-initio-SCF-Potentiale $U(x,y)$ und $\overline{U}(x,y)$ für Äthylen sind in guter Näherung direkt ablesbar aus den entsprechenden Potentialen für t-Butadien. Diese Transferierbarkeit des Potentials ist verwandt mit der Übertragbarkeit der HF-Matrixelemente in der SAMO-Methode nach Eilers. Anwendungsbeispiel ist eine Elektronengasrechnung für ein unendlich langes Polyen mit dem zweidimensionalen ab-initio-SCF-Potential des t-Butadien als "pattern" Molekül.

Literaturverzeichnis

Abramowitz, M. and I. Stegun (1965), "Handbook of Mathematical Functions", Dover, New York, p. 923.

André, J.-M. and G. Leroy (1971), Int.J.Quantum Chem. 5, 557.

Boys, S.F. (1950), Proc.Roy.Soc. (London) A200, 542.

Buenker, R.J. (1968), J.Chem.Phys. 48, 1368.

Buenker, R.J. and S.D. Peyerimhoff (1969), Chem.Phys.Letters 3, 37.

Buenker, R.J., S.D. Peyerimhoff, and W.E. Kammer (1971), J. Chem.Phys. 55, 814.

Buenker, R.J., S.D. Peyerimhoff, and J.L. Whitten (1967), J. Chem.Phys. 46, 2029.

Buenker, R.J. and J.L. Whitten (1968), J.Chem.Phys. 49, 5381.

Buenker, R.J., J.L. Whitten, and J.D. Petke (1968), J.Chem. Phys. 49, 2261.

Clementi, E. (1967a), J.Chem.Phys. 46, 4731.

Clementi, E. (1967b), J.Chem.Phys. 46, 4737.

Clementi, E., H. Clementi, and D.R. Davis (1967), J.Chem.Phys. 46, 4725.

Czikkely, V., G. Dreizler, H.D. Försterling, H. Kuhn, J. Sondermann, P. Tillmann und J. Wiegand (1969), Z.Naturforsch. 24a, 1821.

Dewar, M.J.S. and N.L. Hojvat (1961), J.Chem.Phys. 34, 1232.

Diercksen, G. and H. Preuß (1967a), Int.J.Quantum Chem. 1, 357.

Diercksen, G. and H. Preuß (1967b), Int.J.Quantum Chem. 1, 365.

Duke, B.J. and B. O'Leary (1973), Chem.Phys.Letters 20, 459.

Dumbacher, B. (1972), Theoret.Chim.Acta 23, 346. Private Mitteilung der vollständigen Ergebnisse.

Dunning, T.H., Jr., W.H. Hunt, and W.A. Goddard III (1969), Chem.Phys.Letters 4, 147.

Eilers, J.E. and D.R. Whitman (1973), J.Am.Chem.Soc. 95, 2067.

Epstein, S.T. (1966), in "Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics" (C.H. Wilcox, ed.), Wiley, New York.

Epstein, S.T. (1974), "The Variation Method in Quantum Chemistry", Academic Press, New York, p.27.

Fock, V. (1930), Z.Physik 61, 126.

Försterling, H.D., W. Huber and H. Kuhn (1967), Int.J.Quantum Chem. 1, 225.

Försterling, H.D. and H. Kuhn (1968), Int.J.Quantum Chem. 2, 413.

Frühbeis, H. und F.F. Seelig (1970), Z.Naturforsch. 25a, 816.

Huzinaga, S. and C. Arnau (1970), Phys.Rev. A1, 1285.

Huzinaga, S. and C. Arnau (1971), J.Chem.Phys. 54, 1948.

Kahn, L.R. and W.A. Goddard III (1972), J.Chem.Phys. 56, 2685.

Kim, Y.S. and R.G. Gordon (1974), J.Chem.Phys. 60, 1842.

Krylov, V.I. (1962), "Approximate Calculation of Integrals", McMillan, New York, p.347.

Kuhn, H. (1948a), Helv.Chim.Acta 31, 1441.

Kuhn, H. (1948b), J.Chem.Phys. 16, 840.

Kuhn, H. (1955), Chimia 9, 237.

Kuhn, H. (1956), J.Chem.Phys. 25, 293.

Kuhn, H. (1963), "Die Methode des Elektronengases". Vorträge am Internationalen Ferienkurs über die Theorie der π-Elektronensysteme in Konstanz, September 1963.

Kuhn, H., W. Huber, G. Handschig, H. Martin, F. Schäfer, and F. Bär (1960), J.Chem.Phys. 32, 467.

Löwdin, P.-O. (1955), Phys. Rev. 97, 1474.

Lowe, J.P. (1964), J.Chem.Phys. 41, 502.

O'Shea, S.F. and D.P. Santry (1974), Chem.Phys.Letters 25, 164.

Peyerimhoff, S.D. (1968), unveröffentlicht.

Peyerimhoff, S.D. and R.J. Buenker (1970), Theoret.Chim.Acta 19, 1.

Preuß, H. (1966a), Arbeitsbericht der Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München 2, 38.

Preuß, H. (1966b), Arbeitsbericht der Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München 2, 70.

Preuß, H. (1968), Int.J.Quantum Chem. 2, 651.

Preuß, H. (1971), Arbeitsbericht des Instituts für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart 18, 45.

Preuß, H. and R. Janoschek (1969), J.Mol.Structure 3, 423.

Roothaan, C.C.J. (1951), Rev.Mod.Phys. 23, 69.

Schaefer III, H.F. (1972), "The Electronic Structure of Atoms and Molecules - A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results", Addison-Wesley, Reading, Mass.

Seelig, F.F. (1963), Dissertation, Marburg.

Seelig, F.F. (1965), Z.Naturforsch. 20a, 416.

Seelig, F.F. und H. Kuhn (1963), Z.Naturforsch. 18a, 1191.

Shavitt, I. (1963), in "Methods in Computational Physics" Vol. 2 (Adler, Fernbach, Rotenberg, eds.), Academic Press, New York, p.3.

Shih, S., R.J. Buenker, and S.D. Peyerimhoff (1972), Chem. Phys.Letters 16, 244.

Slater, J.C. (1951), Phys.Rev. 81, 385.

Slater, J.C. (1953), Phys.Rev. 91, 528.

Slater, J.C. (1960a), "Quantum Theory of Atomic Structure I", McGraw-Hill, New York, p.217ff.

Slater, J.C. (1960b), "Quantum Theory of Atomic Structure II", McGraw-Hill, New York, p.8, 12.

Slater, J.C. (1974), "Quantum Theory of Molecules and Solids IV: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids", McGraw-Hill, New York.

Tanaka, K. (1972), Int.J.Quantum Chem. 6, 1087.

Whitten, J.L. (1966), J.Chem.Phys. 44, 359.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Friedrich Franz Seelig, danke ich herzlich für stetige Förderung.

Für die Überlassung vollständiger (in dieser Vollständigkeit nicht publizierter) Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen danke ich Frau Prof. Dr. S. Peyerimhoff, Bonn.

Lebenslauf

Dietrich Hoffmann, geboren am 1. Mai 1939 in Darmstadt als Sohn des Diplom-Chemikers Dr. Arno Hoffmann und seiner Ehefrau Annelise, geb. Collin.

1946-1950	Volksschule in Darmstadt-Eberstadt.
1950-1959	Altes Realgymnasium Darmstadt, Abitur im März 1959.
1959-1967	Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg. Diplomarbeit "Zur Berechnung der Potentiale der zweidimensionalen Elektronengasmethode" unter der Anleitung von Prof.Dr. Hans Kuhn, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg.
1968	Beginn der vorliegenden Dissertation unter der Anleitung von Doz.Dr.F.F. Seelig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg.
1968-1970	Wissenschaftliche Hilfskraft (DFG) am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.
1970-1972	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Tübingen.
1972-1978	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Theoretische Chemie des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen.
1978	Abschluß der vorliegenden Dissertation, "Zur zweidimensionalen Elektronengasmethode: Berechnung der Potentiale aus ab-initio-SCF-Ergebnissen", unter der Anleitung von Prof.Dr. F.F. Seelig, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Tübingen.

Eine wissenschaftliche Publikation: O.E. Rössler und D. Hoffmann (1972): Repetitive hard bifurcation in a homogeneous reaction system, in: Analysis and Simulation of Biochemical Systems (M.C. Hemker und B. Hess, eds.), pp. 91-101. Amsterdamm: North Holland.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Dimroth, Hafner, Hünig, Kautsky, Kirmse, Körner, Kuhn, Mahr, Musso, A. Peyerimhoff, M. Schmidt, Seelig, Starke, Walcher und Wolter.